

С-56

СОВРЕМЕННАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

2

1352976

мч

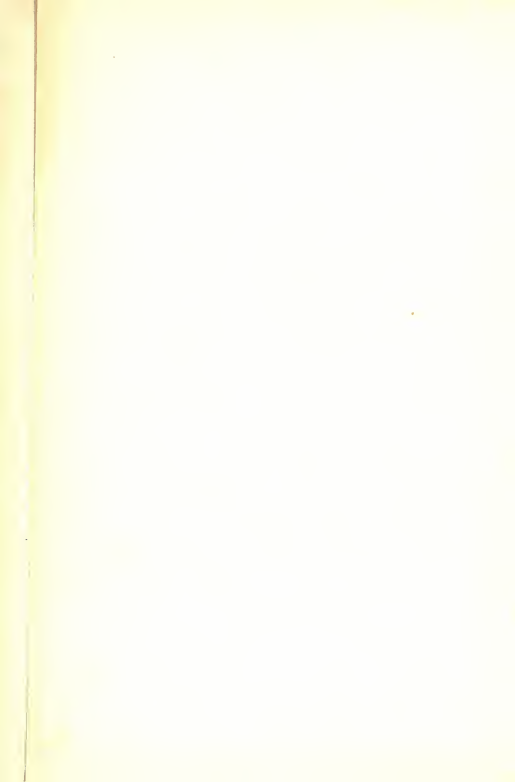
ЛИСТОК СРОКА ВОЗВРАТА

КНИГА ДОЛЖНА БЫТЬ
ВОЗВРАЩЕНА НЕ ПОЗЖЕ
УКАЗАННОГО ЗДЕСЬ СРОКА

Колич. пред. выдач _____

971
✓







ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

MODERN QUANTUM CHEMISTRY

Istanbul Lectures

Edited by

OKTAY SINANOĞLU

Sterling Chemistry Laboratory
Yale University
New Haven, Connecticut

1965

ACADEMIC PRESS

NEW YORK and LONDON

541
с 56
в

СОВРЕМЕННАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

ТОМ 2

Перевод с английского

канд. физ.-мат. наук **В. В. ТОЛМАЧЕВА**
и канд. хим. наук **Э. Д. ГЕРМАНА**

Под редакцией

доктора хим. наук **А. М. БРОДСКОГО**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1968

1347789

Достаточно популярный и в то же время строгий обзор современного состояния квантовой химии. Настоятельная потребность в такого рода издании возникла в связи с возросшими потребностями практических приложений и с развитием общей теории многочастичных квантовых систем.

Книга написана на основе лекций, прочитанных видными специалистами в этой области. Кроме того, в ней приведено большое количество оригинальных результатов, публикуемых впервые, так что книга имеет отчасти монографический характер. Изложены последние достижения в теории молекулярных орбиталей, теории π -электронных систем, электронной корреляции в молекулах и т. д.

Книга предназначена для физикохимиков — научных работников, аспирантов и студентов, интересующихся вопросами современной квантовой химии.

1352976

ТХИ
Б.И.

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5-4

Государственная
публич. я библиотека
им. В.Г. Белинского
г. Свердловск

Введение

Эффекты электронной корреляции

О. Синаноглу

В первом томе этой книги была изложена теория локализованных и делокализованных молекулярных орбиталей для σ - и π -электронов в системах с заполненными и незаполненными оболочками. При этом некоторые корреляционные эффекты неявно уже учитывались при оправдании тех или иных приближений в теории.

Второй том посвящается специально теории корреляционных эффектов, причем главное внимание уделяется тем случаям, когда простая теория МО оказывается несостоятельной.

Соответственно трем типам молекулярных систем (с заполненными и незаполненными оболочками из хартри-фоковских молекулярных орбиталей и систем с локализованными орбиталями) имеется три типа теорий корреляционных эффектов. Теория корреляционных эффектов для систем с заполненными оболочками из хартри-фоковских молекулярных орбиталей и для систем с локализованными орбиталями недавно подробно обсуждалась [1]. В этом томе в разд. I-7 изложен вариант этой теории с молекулярными орбиталями в применении к системам с незаполненными оболочками.

Влияние электронной корреляции на орбитали заполненных оболочек обычно мало. Проведенные в рамках теории МО расчеты распределения зарядов и дипольных моментов для σ -систем (т. 1, ч. I) и π -систем (т. 1, ч. II) оказываются для замкнутых оболочек вполне удовлетворительными, если только нет больших эффектов «почти вырождения». Иначе обстоит дело для систем с незаполненными оболочками. Здесь, напротив, обязательно нужно учитывать как влияние электронной корреляции на молекулярные орбитали, так и особые эффекты «средней поляризации» орбиталей \hat{f}^p . Последние эффекты могут существенно изменить распределение зарядов по сравнению с тем, к которому приводит расчет просто по хартри-фоковским орбиталям; они могут также

повлиять, например, на дипольные моменты возбужденных состояний.

Если под влиянием электронной корреляции уровни изменяются мало, то применяют обычную теорию возмущений. Вырожденную теорию возмущений (в которой с самого начала производится снятие вырождения и исключение эффектов «почти вырождения») нужно использовать, если уровни пересекаются и меняются местами. До некоторой степени проблема аналогична той, которая возникает в теории систем бесконечно большого числа взаимодействующих частиц, когда адиабатическая теория возмущений в основном состоянии оказывается несостоятельной (см. разд. III-5 настоящего тома). При этом, как известно, надо использовать температурную теорию возмущений (которая при $T \rightarrow 0$ сводится к теории возмущений для основного состояния).

В атомных системах эффекты корреляции внешнего электрона с сильно связанными внутренними электронами включают в понятие «поляризация остова». Такого рода корреляция имеет небольшую величину; например, корреляция $1s^2 - 2s$ в Be^+ составляет $-0,131$ эв. Корреляции типа «поляризации остова» проявляются также при рассмотрении ридберговских состояний молекул и взаимодействия электрона с растворителем. В последнем случае указанные корреляционные эффекты типа «поляризации остова», конечно, маскируются более сильными корреляционными эффектами орбитального типа, учитываемыми, например, введением псевдопотенциала (см. разд. II-2 и II-3 настоящего тома). Когда главные квантовые числа соответствующих электронов совпадают, межорбитальные корреляционные эффекты становятся сильнее. Например, корреляционная энергия $\epsilon(2s - 2p)$ между $2s$ - и $2p$ -электронами примерно равна $-0,5$ эв (см. разд. I-2 настоящего тома); в связи с этим заметную величину должны иметь также корреляционные эффекты между σ - и π -электронами в π -электронных системах (см. т. 1 разд. II-6Е).

Проблема взаимодействия свободного электрона с жидкостями проливает свет на многие важные эффекты взаимодействия молекул с растворителем. Кроме того, она непосредственно связана с вопросами химии растворов металлов в аммиаке, жидких металлов и радиационной химии (см. разд. II-1, II-3, II-5, а также разд. III-4 и III-5 этого тома).

Корреляции типа «поляризации остова» можно представить себе как результат некоторого вандерваальсова притяжения между неперекрывающимися распределениями зарядов [2, 3]. Выражение для сил притяжения между различными связями в молекуле или выражение для межмолекулярных сил между двумя изолированными газовыми молекулами можно получить, преобразуя выражение для корреляционной энергии от системы молекулярных

орбиталей к системе локализованных орбиталей [4, 3]. Основанное на этом рассмотрение кривых потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия эффективно в большом интервале расстояний (см. разд. III-2 настоящего тома). Само понятие кривой или поверхности потенциальной энергии, однако, существенно связано с тем, насколько хорошо можно, следуя бори-оппенгеймеровскому приближению, разделить ядерные и электронные координаты в данной задаче (см. разд. III-4).

В статистической механике простых жидкостей обычно с самого начала предполагается, что межмолекулярный потенциал аддитивно складывается из потенциалов парного взаимодействия. В приложениях статистической механики каждый такой парный потенциал принимается обычно равным потенциалу парного взаимодействия в газовой фазе. Однако в действительности для жидкостей и твердых тел необходимо принимать во внимание существенные отклонения от аддитивности, даже если учитывать только вандерваальсовы силы. Некоторые примеры таких многоатомных неаддитивных сил, действующих между атомами с заполненными оболочками, рассмотрены в разд. III-2 и III-3 этого тома. С крайним случаем неаддитивности межмолекулярных взаимодействий мы сталкиваемся в металлах. В разд. III-4 и III-5 изложены основные сведения об этих взаимодействиях с точки зрения теории молекулярных орбиталей и корреляционной теории в приложении к металлам и сплавам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, изд. «Мир», М., 1964; Sinanoğlu O., Tuan D. F., Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 251 (1964).
2. Pitzer K. S., in «Advances in Chemical Physics» (I. Prigogine, Ed.), vol. II, Wiley (Interscience), New York, 1959, pp. 59—83.
3. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 33, 1212 (1960).



Часть I

Атомы и молекулы

I-1. Теория, оперирующая с разложением по степеням $1/Z$ для многоэлектронных атомов

З. Горак

1. Введение

На современном этапе развития квантовой химии и теории твердого тела расчеты, основанные непосредственно на уравнении Шрёдингера, оказываются весьма не удовлетворительными, так как получаемая в этих расчетах точность часто совершенно не окупает затрат нашего труда. Очевидно, необходимо искать более экономичные исходные формулировки проблемы, которые, в частности, позволили бы действительно эффективно использовать современные электронные вычислительные машины.

В приложении к многоэлектронным атомам имеется такого рода формулировка в теории, оперирующей с разложением по степеням $1/Z$ (см. раздел «Теория возмущений»). Эта теория в последнее время использовалась многочисленными исследователями при изучении разных изoeлектронных рядов [1—17].

Ниже приведен обзор последних достижений в развитии указанной теории, и в частности рассмотрено ее отношение к методу Хартри — Фока (см. разд. 3 и 4 на стр. 11—20). Как это часто случалось ранее, теоретические соображения, предложенные первоначально для свободных атомов, были затем с успехом применены к молекулам. Поэтому мы рассмотрим с точки зрения теории, оперирующей с разложением по $1/Z$, результаты некоторых недавних расчетов молекулярного иона водорода H_2^+ , проведенных в одноцентровом приближении (см. разд. 5, стр. 21—23).

2. Теория возмущений

Основную идею теории, оперирующей с разложением по степеням $1/Z$, крайне легко объяснить. Применим к решению уравнения Шрёдингера

$$h\psi = e\psi \quad (1)$$

обычную теорию возмущений, предложенную Релеем и Шрёдингером (см. § 8, § 9 из гл. 2 в книге [18]); в уравнении (1) гамильтониан h (в атомных единицах¹) имеет вид

$$h = h_0 + v, \quad h_0 = \sum_{i=1}^N h_0(i), \quad (2)$$

$$h_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - (Z/r_i), \quad v = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}},$$

причем член, который учитывает электронное отталкивание, рассматривается как возмущение. Весьма поучительно дать другую формулировку данной задачи. Для этого используем новые координаты $R_i = r_i Z$, $R_{ij} = r_{ij} Z$. Тогда получим

$$H_0(i) = \frac{h_0(i)}{Z^2} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{R_i}, \quad H_0 = \sum_{i=1}^N H_0(i) = \frac{h_0}{Z^2},$$

$$\frac{v}{Z^2} = \frac{V}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_{i<j} \frac{1}{R_{ij}}, \quad (3)$$

$$H = \frac{h}{Z^2} = H_0 + \frac{1}{Z} V, \quad H\Psi = E\Psi, \quad E = \frac{e}{Z^2},$$

откуда сразу видно, что в этой теории возмущений малым параметром является $1/Z$, а в роли системы без взаимодействия выступает многоэлектронный водородоподобный атом. Следовательно,

$$E = \frac{e}{Z^2} = E_0 + \frac{1}{Z} E_1 + \frac{1}{Z^2} E_2 + \dots, \quad (4)$$

$$\Psi = \Psi_0 + \frac{1}{Z} \Psi_1 + \dots,$$

причем ψ и Ψ обязательно должны быть связаны соотношением $\psi = C\Psi$. Принимая следующую нормировку для функций ψ и Ψ :

$$\int \Psi \Psi^* dT_1 dT_2 \dots dT_N = 1 = \int \psi \psi^* d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N, \quad (dT = Z^3 d\tau),$$

получим

$$C = Z^{3N/2}, \quad \psi = Z^{3N/2} \Psi. \quad (5)$$

Для нулевой энергии E_0 найдем выражение

$$E_0([n]) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2(n^i)^2} = \sum_{i=1}^N E_0(n^i), \quad E_0(n) = -\frac{1}{2n^2}, \quad (6)$$

¹ Атомная единица энергии равна 27,210 эв; атомная единица длины равна 0,5291 Å.

где $[n]$ сокращенно обозначает совокупность главных квантовых чисел n , т. е. $[n] \equiv [n^1, n^2, \dots, n^N]$.

Успех теории, оперирующей с разложением по степеням $1/Z$, в основном обязан тому обстоятельству, что уже первые три члена разложения (4) для энергии E с хорошей точностью дают величины ионизационных потенциалов, а также энергетических разностей, наблюдаемых в оптических [3, 13] и в рентгеновских спектрах [5] (см. разд. 4 на стр. 13). По этой причине в большей части опубликованных работ в основном только и рассматриваются поправки E_1 и E_2 . Мы поступим так же и ограничимся ниже обсуждением только этих поправок. Разумеется, интересны расчеты и других атомных характеристик (см. § 5 в работе [16]); в рамках теории, оперирующей с разложением по $1/Z$, для них получаются обнадеживающие результаты (например, в расчетах сверхтонкой структуры).

3. Понятие «комплекса»

Функция Ψ_0 , являющаяся решением нулевой задачи

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0, \quad (7)$$

должна обладать максимумом свойств точного решения. Поэтому, в частности, в качестве Ψ_0 надо брать собственные функции операторов \hat{S}^2 , \hat{L}^2 , \hat{S}_z , \hat{L}_z и оператора четности \hat{p} . Все эти операторы коммутируют с H (см. § 1 из гл. 7 и § 11 из гл. 6 в книге [18]). Следовательно, функция Ψ_0 должна характеризоваться соответствующими точными квантовыми числами $SLM_S M_L p$. Обычно, однако, этих квантовых чисел недостаточно для полной характеристики Ψ_0 , нужно задавать также другие, приближенные квантовые числа $[nl] \equiv [n^1 l^1, n^2 l^2, \dots, n^N l^N]$, характеризующие определенную конфигурацию. Когда таких квантовых чисел с указанием конфигурации все еще не хватает, нужно задавать еще одно дополнительное квантовое число γ , которое указывает схему связи. Таким образом, имеем ¹

$$\Psi_0 \equiv \Psi_0([nl] \gamma p S L). \quad (8)$$

Приведем пример. Функция Ψ_0 может задаваться символом $1s 2s (^1S) 3s ^2S$ или символом $1s 2s (^3S) 3s ^2S$, где число γ — это промежуточный терм (^1S) или (^3S) .

Функции (8) в общем случае являются линейными комбинациями слэтеровских детерминантов; причем эти детерминанты состав-

¹ Поскольку здесь и в дальнейшем для нас не обязательно явно указывать квантовые числа M_S , M_L , мы будем их лишь подразумевать. Действительно, всегда имеются точные соотношения $[L, H_0] = 0$, $[S, H_0] = 0$ и такие же соотношения для полного гамильтониана H ; см. формулы (8) и (11) из § 3 гл. 3 в книге [18].

ляются из водородных спин-орбиталей $U_i(nl m_s m_l)$. Именно эти орбитали указываются в символе конфигурации $[nl]$. Орбитали U_i удовлетворяют уравнению

$$H_0(i) U_i(nl m_s m_l) = -\frac{1}{2n^2} U_i(nl m_s m_l) = E_0(n) U_i(nl m_s m_l). \quad (9)$$

Способ, которым можно построить правильные линейные комбинации, описан в гл. 8 в [18] или в [19].

Вообще имеется несколько функций Ψ_0 (8), соответствующих одной и той же энергии E_0 (6). Например, две функции $\Psi_0(1s^2 2s^2 {}^1S)$ и $\Psi_0(1s^2 2p^2 {}^1S)$ характеризуются одной и той же энергией $E_0 = -\frac{2}{2 \times 1^2} - \frac{2}{2 \times 2^2}$; как говорят, имеет место вырождение. В случае вырождения теория возмущений требует, чтобы правильные функции Ψ_0 являлись собственными векторами матрицы $\langle [nl] \gamma pSL | V | [nl'] \gamma' pSL \rangle$, которая связывает между собой разные функции Ψ_0 (8), соответствующие одной и той же энергии E_0 (6). Таким образом, получаем новые функции

$$\Psi_0 \equiv \Psi_0([n] \Gamma pSL). \quad (10)$$

Для соответствующих собственных значений рассматриваемой матрицы получим

$$\langle [n] \Gamma pSL | V | [n] \Gamma' pSL \rangle = \delta_{\Gamma \Gamma'} E_1([n] \Gamma pSL).$$

Далее можно написать, что

$$\Psi_0([n] \Gamma pSL) = \sum_{[l] \gamma} \Psi_0([nl] \gamma pSL) \langle [nl] \gamma | [n] \Gamma \rangle, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \sum_{\Gamma} \langle [nl] \gamma | [n] \Gamma \rangle \langle [n] \Gamma | [nl'] \gamma' \rangle &= \delta_{\gamma \gamma'} \delta_{[l] [l']}, \\ \langle [nl] \gamma | [n] \Gamma \rangle &= \langle [n] \Gamma | [nl] \gamma \rangle^*. \end{aligned} \quad (11a)$$

Совокупность состояний $\Psi_0([nl] \gamma pSL)$ с одной и той же энергией $E_0([n])$ Лейзер [3] предложил называть «комплексом», и, следовательно, комплекс может быть охарактеризован символом $[n]pSL$

(где $p = \exp \sum_{i=1}^N l^i$), см. § 11 гл. 6 в книге [18]) или, более точно, символом $1^{q_1} 2^{q_2} \dots n^{q_n} SL$ (где q_n — целые числа, меньшие или равные $2n^2$); в случае нечетной четности нужно вводить еще индекс 0. Например, комплекс $1^2 2^2 {}^2P^0 \equiv 1s^2 2p^2 {}^2P$ или комплекс $3^2 {}^1S \equiv 3s^2 {}^1S$, $3p^2 {}^1S$, $3d^2 {}^1S$.

Собственные числа $E_1([n] \Gamma pSL)$ и коэффициенты $\langle [nl] \gamma | [n] \Gamma \rangle$ теперь протабулированы почти для всех комплексов, встречающихся в оптических спектрах атомов с 1s-, 2s- и 2p-электронами

[3, 15]¹, а также с $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -электронами [15]. С помощью таких табличных данных удастся хорошо объяснить наблюдаемые энергетические разности в рядах изoeлектронных систем [3] (при условии, что должным образом принимаются во внимание релятивистские поправки [10]). Для предсказания абсолютных значений энергий, однако, необходимо знать еще также значения E_2 (4); поправка E_2 рассматривается в следующем разделе.

Что касается комплексов, получаемых при использовании орбиталей в приближении Хартри — Фока [20, 21], то в этом приближении зависимость хартри-фоковских энергий от Z выбирается такой, что пропадает линейная зависимость корреляционной энергии² от Z . Теория, оперирующая с разложением по степеням $1/Z$, построенная на основе хартри-фоковских орбиталей, позволяет просто учитывать конфигурационное взаимодействие. По-видимому, метод, который учитывает конфигурационное взаимодействие только внутри комплексов [16], правильно называть расширенным методом Хартри — Фока, что подтверждается также дальнейшими рассуждениями.

4. Анализ E_2

Формулы (4) теории возмущений для поправок E_2 и Ψ_1 (в случае, когда $[n]$ ведет только к одной конфигурации) имеют вид:

$$E_2([n] \Gamma pSL) = E'_2 + E''_2 \equiv \sum'_{[m]} \frac{\sum_{\Delta} |\langle [n] \Gamma pSL | V | [m] \Delta pSL \rangle|^2}{E_0([n]) - E_0([m])},$$

$$\Psi_1([n] \Gamma pSL) = \Psi'_1 + \Psi''_1 =$$

$$= \sum'_{[m]} \frac{\sum_{\Delta} \Psi_0([m] \Delta pSL) \langle [m] \Delta pSL | V | [n] \Gamma pSL \rangle}{E_0([n]) - E_0([m])}, \quad (12)$$

где матричные элементы берутся между соответствующими нулевыми функциями $\Psi_0([n] \Gamma pSL)$ (10). Внешние суммирования \sum' включают также интегрирования по состояниям непрерывного спектра; штрихи при знаке суммы указывают, что при суммировании опускаются все те члены, для которых $E_0([m]) = E_0([n])$. Внутренние суммирования \sum_{Δ} распространяются на все те значения Δ , для которых соответствующие матричные элементы V не равны нулю. Согласно известным правилам Слэтера — Кондона

¹ Соответствующие таблицы имеются и для атомных рентгеновских уровней [5].

² Корреляционная энергия определяется как разность между точной нерелятивистской энергией и хартри-фоковской энергией системы.

(§ 7 гл. 6 из книги [18]), конфигурации $[n]$ и $[m]$ могут различаться квантовыми числами только одного или двух электронов. Соответственно этим двум возможностям введены обозначения для вкладов E'_2, E''_2 и Ψ'_1, Ψ''_1 ; число штрихов указывает число несовпадающих главных квантовых чисел в конфигурациях $[n]$ и $[m]$ в формуле (12).

Точные значения E_2 для двухэлектронных атомов ($N = 2$) могут быть найдены вариационно-итерационным методом [2, 12, 8]. Для атомов с числом электронов больше двух ($N > 2$) предпочтительнее, однако, непосредственно использовать формулы (12) [16].

При расчетах по формулам (12) нужно только выразить матричные элементы V через водородные радиальные интегралы R^K ($n^1l^1, n^2l^2, n^3l^3, n^4l^4$); см. формулу (8) в § 8 гл. 6 книги [18].

Численная оценка поправки E'_2 по полученным таким образом формулам {см. формулы (3.5) — (3.9) в работе [16]} проста; она основывается на использовании точных аналитических выражений для интегралов R^K (см. приложение В в работе [16]). Во вкладе E'_2 легко выделить ту часть, которая соответствует приближению Хартри — Фока¹.

По найденным значениям E'_2 и по точным значениям E_2 , полученным для двухэлектронных атомов [8], можно определить полное значение E_2 (см. ниже).

Таблица 1

Значения индекса суммирования $[m]\Delta\rho SL$ в формулах (12) для ряда атомных состояний

№ п/п	Переход	$1s^2 \ ^1S$	$1s2s \ ^1S$	$1s2s \ ^3S$	$1s^2 2s \ ^2S$
1		$1sns \ ^1S$	$ns2s \ ^1S$	$ns2s \ ^3S$	$1sns \ (^1S) 2s \ ^2S$
2	$1s \rightarrow ns$	—	—	—	$1sns \ (^3S) 2s \ ^2S$
3	$2s \rightarrow ns$	—	$1sns \ ^1S$	$1sns \ ^3S$	$1s^2 ns \ ^2S$
4	$\{1s^2 \rightarrow nln'l$	$nln'l \ ^1S$	—	—	$nln'l \ (^1S) 2s \ ^2S$
5	$\{n \geq 2, n' \geq 2$	—	—	—	$nln'l \ (^3S) 2s \ ^2S$
6	$\{1s2s \rightarrow nln'l$	—	$nln'l \ ^1S$	$nln'l \ ^3S$	$nln'l \ (^1S) 1s \ ^2S$
7	$\{n \geq 2, n' \geq 2$	—	—	—	$nln'l \ (^3S) 1s \ ^2S$

Поясним, как это делается в простых случаях состояний $1s^2 \ ^1S$, $1s2s \ ^1,^3S$, $1s^2 2s \ ^2S$. Возникающие различные типы слагаемых в формуле (12) приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что

¹ В работе [16] эта часть E'_2 обозначена E_2^{HF} ; см. формулы (3.6a) — (3.6f) в [16]. Часть E'_2 , которая соответствует расширенному приближению Хартри — Фока {см. формулу (3.6a^x) в [16]; см. также разд. 3 на стр. 13} в работе [16] обозначена E_2^{EHF} .

вклады в E'_2 являются вклады от случаев 1, 2 и 3, а также частично от случаев 6 и 7 при $l = 1$, $n' = 2$, $n \geq 2$. Вклады от остальных случаев в табл. 1 относятся к поправке E'_2 .

Вообще говоря, здесь нужно было бы привести выражения для разных волновых функций $\Psi_0([m] \Delta p SL)$, соответствующих различным типам членов, указанным в табл. 1. Однако этого мы не будем делать, а установим важное свойство суммы

$$\sum_{\Delta} |\langle [n] \Gamma p SL | V | [m] \Delta p SL \rangle|^2,$$

входящей в формулу (12) для энергии, а именно покажем, что она инвариантна при линейных преобразованиях базисных состояний, т. е.

$$\begin{aligned} & \sum_{\Delta} |\langle [n] \Gamma p SL | V | [m] \Delta p SL \rangle|^2 = \\ & = \sum_{\delta [l']} |\langle [n] \Gamma p SL | V | [m'] \delta p SL \rangle|^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Указанное свойство инвариантности существенно упрощает расчеты, ибо мы получаем иногда возможность избежать применения истинных нулевых функций $\Psi_0([n] \Gamma p SL)$, которые к тому же не всегда просто получить. При доказательстве инвариантности (13) будем исходить из формул (11) и (11a). Используя сокращенные обозначения $\alpha = 1, 2 \dots, g$ и $a = 1, 2 \dots, g$, получим

$$\psi(\alpha) = \sum f(a) \langle a | \alpha \rangle, \quad \sum \langle a | \alpha \rangle \langle \alpha | b \rangle = \delta_{ab}, \quad \langle a | \alpha \rangle \equiv \langle \alpha | a \rangle^*;$$

$$\begin{aligned} \sum_{\beta} |\langle \alpha | V | \beta \rangle|^2 &= \sum_{\beta} \langle \alpha | V | \beta \rangle \langle \beta | V | \alpha \rangle = \\ &= \sum_{\beta} \sum_b \sum_{b'} \langle \alpha | V | b \rangle \langle b | \beta \rangle \langle b' | \beta \rangle^* \langle b' | V | \alpha \rangle = \\ &= \sum_{bb'} \langle \alpha | V | b \rangle \left(\sum_{\beta} \langle b | \beta \rangle \langle \beta | b' \rangle \right) \langle b' | V | \alpha \rangle = \\ &= \sum_b \sum_{b'} \langle \alpha | V | b \rangle \delta_{bb'} \langle b' | V | \alpha \rangle = \\ &= \sum_b |\langle \alpha | V | b \rangle|^2, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать¹.

Используя теперь свойства волновых функций, непосредственно приступим к обсуждению формулы (12).

¹ Несколько более общее использование свойства инвариантности (13) описано в гл. III работы [16]; свойство инвариантности также можно установить для суммы в выражении (12) для волновой функции.

Поправка E'_2

Прежде всего весьма поучительно подробно рассмотреть пример состояния $1s^2 2s^2 S$. Часть полного значения E'_2 , которую мы обозначаем $E_2^{X\Phi}$ {см. формулу (3.6d) в работе [16]}, имеет вид

$$E_2^{X\Phi} = \frac{|\langle 1s^2 2s^2 S | V | 1s^2 2s^2 S \rangle|^2}{E_0(1) - E_0(2)} + \\ + \sum_{n \geq 3} \frac{|\langle 1s^2 2s^2 S | V | 1sns(1S) 2s^2 S \rangle|^2}{E_0(1) - E_0(n)} + \\ + \sum_{n \geq 3} \frac{|\langle 1s^2 2s^2 S | V | 1s^2 ns^2 S \rangle|^2}{E_0(2) - E_0(n)}. \quad (14)$$

Оставшаяся часть $\Delta E'_2 = E'_2 - E_2^{X\Phi}$ дается выражением¹

$$\Delta E'_2 = \sum_{n \geq 3} \frac{|\langle 1s^2 2s^2 S | V | 1sns(3S) 2s^2 S \rangle|^2}{E_0(1) - E_0(n)} + \sum_{n \geq 2} \frac{1}{E_0(1) - E_0(n)} \times \\ \times \{ |\langle 1s^2 2s^2 S | V | 2pnp(1S) 1s^2 S \rangle|^2 + \\ + |\langle 1s^2 2s^2 S | V | 2pnp(3S) 1s^2 S \rangle|^2 \}. \quad (15)$$

Входящие в выражения (14), (15) волновые функции $\Psi_0([nl] \gamma pSL)$ (8) могут быть составлены по схеме векторного сложения (§ 6 гл. 3 в книге [18]):

$$\Psi_0(1s^2 2s^2 S) = (1^+ 1^- 2^+), \\ \Psi_0(1s 2s^2 S) = (1^+ 2^- 2^-), \\ \Psi_0\{1sns(1S) 2s^2 S\} = (1/\sqrt{2}) \{ (1^+ n^- 2^+) - (1^- n^+ 2^+) \}, \\ \Psi_0(1s^2 ns^2 S) = (1^+ 1^- n^+), \\ \Psi_0\{1sns(3S) 2s^2 S\} = -(1/\sqrt{6}) (1^+ n^- 2^-) - \\ - (1/\sqrt{6}) (1^- n^+ 2^+) + \sqrt{2/3} (1^+ n^+ 2^-). \quad (16)$$

Здесь $U(nl m_s m_l) = (n0 \pm 1/2 0) = (n^\pm)$ — водородные спин-орбитали; скобки означают нормированные слэтеровские детерминанты, составляемые из этих спин-орбиталей. Матричные элементы V , входящие в выражение [14], можно составить (с точностью до знака) по правилам, сформулированным в § 7 и § 8 гл. 6 из книги [18]. Получим

$$\langle 1s^2 2s^2 S | V | 1s^2 2s^2 S \rangle = R^0(1s1s2s1s) + R^0(1s2s2s2s), \\ \langle 1s^2 2s^2 S | V | 1sns(1S) 2s^2 S \rangle = (1/\sqrt{2}) \{ 2R^0(1s1sns1s) + \\ + 2R^0(1s2sns2s) - R^0(1s2s2sns) \}, \\ \langle 1s^2 2s^2 S | V | 1s^2 ns^2 S \rangle = 2R^0(2s1sns1s) - R^0(2s1s1sns). \quad (17)$$

¹ См. формулу (3.9d) в работе [16].

Подставляя выражения (17) в формулу (14), непосредственно приходим к формуле, по которой и проводился численный расчет (см. приложение В в работе [16]).

В результате такого расчета было получено значение $E_2^{\text{ХФ}}(1s^2 2s^2 S) = -0,35454897$ (см. табл. 1 в работе [16]), находящееся в прекрасном согласии с значением $-0,354554903$, полученным Линдербергом [6]. Линдерберг использовал метод решения уравнений Хартри — Фока разложением по $1/Z$.

Отмеченное совпадение не случайно [14]; оно обнаруживается для многих других атомных состояний (см. табл. 1 в работе [16]). Действительно, хартри-фовские спин-орбитали, входящие в выражение для однодетерминантной функции

$$\psi_{\text{ХФ}}(1s^2 2s^2 S) = (1^+ 1^- 2^+)_{\text{ХФ}}, \quad (18)$$

а именно орбитали $(n^\pm)_{\text{ХФ}}$, можно разложить в ряды по $1/Z$

$$(n^\pm)_{\text{ХФ}} = Z^{3/2} [(n^\pm) + (1/Z) \sum'_m c_{nm} (m^\pm)]$$

и получить в качестве коэффициентов при $Z^{1/2}$ этих разложений следующее выражение:

$$\sum'_n c'_{1n} [(n^+ 1^- 2^+) + (1^+ n^- 2^+)] + \sum'_n c'_{2n} (1^+ 1^- n^+).$$

Так как $(n^+ 1^- 2^+) = -(1^- n^+ 2^+)$, то с точностью до нормировки получаются как раз функции (16), которые использовались выше при расчете $E_2^{\text{ХФ}}$ по формуле (14). Поэтому хартри-фовский детерминант, так же как и формула (14) теории возмущений, приводит к правильному значению E_2' .

Подобное соответствие можно установить между первой суммой в выражении (15) для $\Delta E_2'$ и выражением, составляемым в неограниченном методе Хартри — Фока {см. книгу [17] и формулу (3.10) в статье [16]}. Однако для второй суммы в выражении (15) для $\Delta E_2'$, по-видимому, соответствующей «хартри-фовской интерпретации» не существует.

Поправка E_2''

Рассмотрение, подобное приведенному выше для E_2' , можно провести по отношению к поправке E_2'' , составляющей основную часть корреляционной энергии. Ряд важных обстоятельств, которые упрощают ее расчеты, были обсуждены в работе [16] [см. формулы (2.15) — (2.21) в этой работе] с использованием метода Рака. Здесь мы проведем, однако, более элементарное рассмотрение поправки E_2'' .

Рассмотрим сначала двойные переходы $1s^2 \rightarrow nsn's$ (случаи 4 и 5 в табл. 1), возможные для состояний $1s^2 1S$ и $1s^2 2s^2 S$. Для

состояния $1s^2 2s^2 S$ волновые функции, соответствующие случаям 4 и 5 в табл. 1, можно составить по аналогии с формулами (16); получим

$$\Psi_0 \{msns (1S) 2s^2 S\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (m^+ n^- 2^+) - (m^- n^+ 2^+) \}.$$

Соответствующие матричные элементы имеют вид

$$\langle 1s^2 2s^2 S | V | msns (1S) 2s^2 S \rangle = \sqrt{2} R^0 (1s 1s msns) = \langle 1s^2 1S | V | msns 1S \rangle,$$

$$\langle 1s^2 2s^2 S | V | msns (3S) 2s^2 S \rangle = 0,$$

где

$$\Psi_0 (1s^2 1S) = (1^+ 1^-) \text{ и } \Psi_0 (msns 1S) = (1/\sqrt{2}) \{ (m^+ m^-) - (m^- n^+) \}.$$

Как видно, в приведенных формулах нигде не сказывается присутствие $2s$ -электрона. Знаменатели в выражении (12) для переходов $1s^2 \rightarrow nsms$ равны $2E_0(1) - E_0(n) - E_0(m)$; на них также не отражается присутствие $2s$ -электрона. Таким образом, имеется две соответственные серии переходов $1s^2 \rightarrow nsms$ для $E_2'' (1s^2 2s^2 S)$ и $E_2'' (1s^2 1S)$. Единственное различие возникает для переходов $1s^2 \rightarrow 2s^2$, $1s^2 \rightarrow 2sns$ ($n \geq 3$), которые для состояния $1s^2 2s^2 S$ вообще запрещены в соответствии с принципом Паули:

$$\langle 1s^2 2s^2 S | V | 2s^2 ns^2 S \rangle = R^0 (1s 1s sns 2s) = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 1s^2 1S | V | ns 2s 1S \rangle.$$

Следовательно, для $1s^2 2s^2 S$ вклад в E_2'' от переходов $1s^2 \rightarrow nln'l$ будет равен¹

$$\begin{aligned} E_2'' (1s^2 2S) - \frac{|\langle 1s^2 1S | V | 2s^2 1S \rangle|^2}{2E_0(1) - 2E_0(2)} - \frac{1}{2} \sum_{n \geq 3} \frac{|\langle 1s^2 1S | V | ns 2s 1S \rangle|^2}{2E_0(1) - E_0(n) - E_0(2)} = \\ = E_2'' (1s^2 1S) - \varepsilon. \end{aligned} \quad (19)$$

В приведенном рассуждении не учитывались вклады от переходов $1s^2 \rightarrow nln'l$ для $l > 0$; их можно учесть, если в силу свойства инвариантности (13) свести к вкладам с различными M_L .

Подобным образом определяется вклад в E_2'' от членов $1s^2 2s \rightarrow \rightarrow nln'l$ при $n \geq 3$, $n' \geq 3$ для состояния $1s^2 2s^2 S$. Этот вклад равен

$$E_2'' (1s 2s^3 S) + \frac{1}{2} [E_2'' (1s 2s^1 S) + E_2'' (1s 2s^3 S)]. \quad (20)$$

¹ См. формулу (4.1) в работе [16].

Складывая выражения (19) и (20), получаем {см. формулы (4.8) в работе [16]}¹

$$E_2(1s^2 2s^2 S) - E_2(1s^2 1S) = E'_2(1s^2 2s^2 S) - E'_2(1s^2 1S) - \varepsilon + \\ + \frac{3}{2} [E_2(1s 2s^3 S) - E'_2(1s 2s^3 S)] + \\ + \frac{1}{2} [E_2(1s 2s^1 S) - E'_2(1s 2s^1 S)], \quad (21)$$

где численные значения величин равны

$$E'_2(1s^2 2s^2 S) = -0,35948776; \quad E'_2(1s^2 1S) = -0,11100316; \\ \varepsilon = -0,0024674405; \quad E'_2(1s 2s^3 S) = -0,045293758; \\ E'_2(1s 2s^1 S) = -0,1062449.$$

Эти значения определены методом, изложенным выше на стр. 16. Кроме того,

$$E_2(1s 2s^3 S) = -0,047330, \quad E_2(1s 2s^1 S) = -0,112990$$

(см. [8]). Окончательно имеем²

$$E_2(1s^2 2s^2 S) - E(1s^2 1S) = -0,252420. \quad (22)$$

Полученный результат можно сравнить с экспериментом. Лейзер и Бахкол [10] предложили экстраполяционную релятивистскую формулу для определения ионизационного потенциала {см. формулу (5.29) в статье [10]}; эта формула имеет вид³

$$e(1s^2 2s^2 S) - e(1s^2 1S) = a_2 Z^2 - a_1 Z + a_0 + \frac{a_{-1}}{Z} + a_4 \alpha^2 Z^4 - a_3 \alpha^2 Z^3, \quad (23)$$

где для величин a_1 , a_2 , a_3 и a_4 имеются точные значения. По методу наименьших квадратов формула (23) подгонялась под экспериментальные данные для соответствующего ряда изoeлектронных систем, и определялись неизвестные величины a_0 , a_{-1} . В результате было получено $a_0 = -0,251$, что очень хорошо согласуется

¹ Фактически приведенное соотношение было независимо найдено Синаголу [22] с использованием парной электронной функции {см. формулу (49) в статье [22]}. Приводимая здесь форма соотношения, по-видимому, более удобна для численных расчетов. Мы не будем останавливаться на доказательстве эквивалентности обеих форм соотношения.

² Ошибка в вводимых в машину данных. Эта ошибка привела к ошибочным значениям $E'_2(1s 2s^1 S)$ и $E'_2(1s 2s^3 S)$, помещенным в табл. 1 в работе [16]. Правильные числа $-E'_2(1s 2s^1 S) = 0,10720736$ (вместо 0,10629479) и $-E'_2(1s 2s^3 S) = 0,04685518$ (вместо 0,045293758). Следовательно, $E_2(1s^2 2s^2 S) = -E_2(1s^2 1S) = -0,249622$ [вместо $-0,252420$ в формуле (22)]. Автор благодарен Далгарно за то, что тот указал на эти ошибки.

³ Здесь α — постоянная тонкой структуры $\left(\frac{1}{\alpha} = 137,3\right)$.

с равенством (22). Величины a_4 и a_3 в формуле (23) чисто релятивистского происхождения; для достаточно малых Z можно добиться успеха только с трехчленной формулой [для которой a_0 определяется равенством (22)]. Имеем

$$e(1s^2 2s^2 S) - e(1s^2 1S) = (Z^2/8) - 0,39780Z + 0,25242. \quad (24)$$

Неточность этой формулы (для тех Z , когда по данным работы [10] релятивистские поправки меньше $< 0,01$) проиллюстрирована в табл. 2.

Таблица 2

Ошибка формулы (24)

Z	3	4	5	6	7
Ошибка	-0,014	-0,008	-0,005	-0,004	-0,004

Можно еще сравнить E'_2 и E_2 для двухэлектронных атомов. Учитывая корреляционную природу E'_2 , в случае слабой корреляции (когда два электрона находятся далеко друг от друга) разумно ожидать, что E'_2 будет хорошим приближением для E_2 . Именно так и обстоит дело в действительности (см. табл. 3). Согласно

Таблица 3

Поправки E_2 , $E_2^{X\Phi}$ и E'_2 для двухэлектронных атомов

	$1s^2 \ ^1S$	$1s2s \ ^1S$	$1s2s \ ^3S$	$1s2p \ ^1P$	$1s2p \ ^3P$
$-E_2^a$	0,158	0,112	0,047	0,1499	0,071
$-E'_2^b$	0,111	0,106	0,045	0,150	0,0698
$-E_2^{X\Phi}$	0,111	0,1036	0,045	0,146	0,0679

^a Найт и Шер [28] приводит более точные значения E_2 , а именно $E_2(1s2s \ ^1S) = -0,1145$, $E_2(1s2s \ ^3S) = -0,0474$, $E_2(1s2p \ ^1P) = -0,1570$ и $E_2(1s2p \ ^3P) = -0,0730$. Значения, приведенные в таблице, взяты из работ [2, 8, 12].

^b Все значения взяты из табл. 1 в работе [16].

данным табл. 3, E'_2 составляет основную часть E_2 , и поэтому в тех случаях, когда E'_2 трудно вычислить, можно ограничиться только E'_2 . Далее из табл. 3 видно, что E'_2 лежит ближе к точным значениям, чем $E_2^{X\Phi}$; это еще раз подтверждает важность понятия «комплекс», использованного при проведении расчетов E'_2 .

5. Применение теории возмущений к молекулам

Отметим возможности применения излагаемой теории возмущений к расчетам молекул в одноцентровом приближении. При этом необходимо иметь полную систему функций [вместо водородных функций (9)], которые бы соответствующим образом вели себя в предельных случаях объединенного ядра и бесконечно разведенных ядер. Потребуем также, чтобы эта система функций определялась в результате решения некоторого одноэлектронного уравнения Шрёдингера с таким гамильтонианом $h_0(i)$, для которого гамильтониан системы $h_0 = \sum_{i=1}^N h_0(i)$ представлял бы собой существенную часть полного гамильтониана молекулы

$$h = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^v \sum_{i=1}^N \frac{q_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (25)$$

$$r_{i\alpha} = |\mathbf{r}_i - \boldsymbol{\rho}_{\alpha}| = \sqrt{r_i^2 + \rho_{\alpha}^2 - 2r_i\rho_{\alpha} \cos \omega_{i\alpha}}.$$

Эффективность рассматриваемого подхода [23] подтверждается изложенными ниже результатами.

Разложим члены $1/r_{i\alpha}$ в выражении (25) в ряды по полиномам Лежандра {см. формулу (3) в § 8 гл. 6 книги [18]}

$$\frac{1}{r_{i\alpha}} = \sum_{K=0}^{\infty} f_K(r_i\rho_{\alpha}) P_K(\cos \omega_{i\alpha}), \quad (26)$$

где

$$f_K(r, \rho) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{r^K}{\rho^{K+1}} & r \leq \rho \\ \frac{\rho^K}{r^{K+1}} & r \geq \rho \end{array} \right\}. \quad (27)$$

Поскольку $P_0(X) = 1$ для всех X , первые члены в разложениях (26) сферически симметричны; эти члены составляют «центральное поле молекулы».

Мы приходим, таким образом, к следующему разбиению полного гамильтониана (25) по аналогии с формулой (2):

$$h = h_0 + v + v_1, \quad h_0 = \sum_{i=1}^N h_0(i), \quad h_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^v q_{\alpha} f_0(r_i\rho_{\alpha}),$$

$$v = \sum_{K \neq 0} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad v_1 = - \sum_{\alpha=1}^v \sum_{i=1}^N \sum_{K \geq 1} q_{\alpha} f_K(\rho_{\alpha}, r_i) P_K(\cos \omega_{i\alpha}). \quad (28)$$

Можно показать [23], что соответствующая нулевая одноэлектронная задача

$$h_0(i) u_l(kl m_s m_l) = \varepsilon(kl) u_l(kl m_s m_l) \quad (29)$$

решается точно, причем $u_l(kl m_s m_l)$ вообще являются линейными комбинациями функции M и W Уиттекера {см. формулу (1.6) в книге [24]} с целыми квантовыми числами k (разумеется, после умножения их на сферические гармоники и спинорные функции с соответствующими $l m_s$, как в атомной задаче в разд. 2 на стр. 9).

При применении теории возмущений из разд. 2 (стр. 9) в первых двух порядках нужно ввести в нее следующие изменения:

- 1) учесть, что радиальные функции отличны от водородных;
- 2) кроме возмущающих членов электростатического отталкивания v , теперь учесть дополнительные возмущающие члены одноэлектронного типа v_1 (вклад этих членов в энергию второго порядка можно оценить по методу, изложенному в § 5 статьи [16]);
- 3) многоэлектронные нулевые волновые функции правильной симметрии должны теперь преобразовываться как базисные функции неприводимых представлений точечной группы молекулы; методы получения правильных нулевых функций очень хорошо развиты в теории поля лигандов [25].

Итак, основной задачей является решение одноэлектронного уравнения (29). На примере H_2^+ покажем, как это делается. Начало системы координат поместим в точке между ядрами, где нет никакого реального заряда. Тогда $h_0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - qf_0(\rho, r)$, где $q = 2$ для H_2^+ . Ограничимся рассмотрением основного состояния 1σ . При $r \ll \rho$ решением является сферическая волна, регулярная в начале (задача о свободном движении в сферических координатах, см. § 33 в книге [27]). Во внешней области решение представляется функцией Уиттекера $W_{k, 1/2}$, которая соответствующим образом ведет себя на бесконечности (см. разд. 4.1.3 в книге [24]). В точке $r = \rho$ нужно потребовать непрерывности волновой функции и ее первой производной. Используя эти условия, а также асимптотическое выражение для функции $W_{k, 1/2}$ (см. разд. 4.1.4 в книге [24]), можно получить следующее нормированное решение (без спинорной функции):

$$\begin{aligned} \psi_N(1\sigma) &= 0,282095 \frac{R_N}{r}; & k &= 1,40131; & \varepsilon &= -\frac{2}{k^2} = -1,0185011; \\ R_N &= A \sin(1,4010702r); & A &= 0,80011 & \text{для } r \leq 1 = \rho; \\ R_N &= B e^{-(2/k)r} r^k b(r); & B &= 4,13160 & \text{для } r \geq 1 = \rho; \\ b(r) &= 1 - \frac{0,497010}{r} - \frac{0,008291}{r^2} + \frac{0,000927}{r^3} - \frac{0,000337}{r^4} - \\ &\quad - \frac{0,000221}{r^5} - \frac{0,000107}{r^6}. \end{aligned} \quad (30)$$

Таблица 4

Точная сферическая волновая функция $1s\sigma$ для H_2^+
(при равновесном расстоянии $\rho = 1$)

r	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
ψ_N по формуле (30)	0,3121	0,2997	0,2803	0,2540	0,2224	0,1878	0,1547
Одночленное приближение Козна и Коулсона [26]	0,312	0,300	0,281	0,254	0,223	0,188	0,155

r	1,6	1,8	2,0	3,0	4,0	5,0	
ψ_N по формуле (30)	0,1253	0,1003	0,0797	0,0234	0,0064	0,0017	
Одночленное приближение Козна и Коулсона [26]	0,125	0,100	0,080	0,023	0,0006	0,002	

В табл. 4 проводится сравнение функции ψ_N с функцией, полученной в приближении Козна и Коулсона с учетом одного члена [26]. Как видно из табл. 4, согласие аналитической формулы с результатами численных расчетов [26] очень хорошее.

6. Заключение

В заключение отметим еще раз самые важные моменты, характерные для излагаемой схемы теории возмущений. В разд. 4 стр. 13 было показано, как разные E_2 строятся из небольшого числа интегралов слэтеровского типа, которые можно раз навсегда вычислить. Это представляется очень удобным при проведении вычислений и эту идею *mutatis mutandis* можно использовать также и для молекул с учетом соображений, развитых в разд. 5 (стр. 21).

ЛИТЕРАТУРА¹

1. Hylleraas E. A., Z. Physik, 65, 209 (1930).
2. Hylleraas E. A., Midtdal J., Phys. Rev., 103, 829 (1956).
3. Layzer D., Ann. Phys., (N.Y.) 8, 27 (1956); Monthly Notices Roy. Soc., 114, 692 (1954).

¹ Список литературы неполон, в частности, в отношении ссылок по разложению уравнений метода Хартри — Фока по степеням Z .

4. Scherr Ch. W., J. Chem. Phys., 317, 33 (1960).
5. Horák Z., Proc. Phys. Soc., 77, 980 (1961).
6. Linderberg J., Phys. Rev., 121, 816 (1961).
7. Linderberg J., J. Mol. Spectroscopy, 9, 95 (1962).
8. Sharma C. S., Coulson C. A., Proc. Phys. Soc., 80, 81 (1962).
9. Sommerville W. B., Stewart A. L., Proc. Phys. Soc., 80, 97 (1962).
10. Layzer D., Bahcall J., Ann. Phys. (N.Y.), 17, 177 (1962).
11. Sharma C. S., Proc. Phys. Soc. (London), 80, 839 (1962).
12. Perrin R., Stewart A. L., Proc. Phys. Soc. (London), 81, 28 (1963).
13. Crossley R. J., Coulson C. A., Proc. Phys. Soc., 81, 241 (1963).
14. Layzer D., Phys. Rev., 132, 735 (1963).
15. Gødfredsen E. A., Thesis, Harvard University (1963).
16. Layzer D., Horák Z., Lewis M. N., Thompson D. P., Ann. Phys. (N.Y.), 29, 101 (1964).
17. Froese Ch., A Z-Dependent Comparison of the Unrestricted and Conventional Hartree — Fock Approximation; The Effect of Configuration Interaction on the Transition Integral, Preprints, Harvard Coll. Observatory, Cambridge, 1964.
18. Кондон Е., Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, М., 1949.
19. Slater J. C., Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1 and 2, Chapt. 20—22, McGraw-Hill, New York, 1960; имеется перевод второго тома: Слэтер Дж., Электронная структура молекул, изд. «Мир», М., 1960.
20. Hartree D. R., Hartree W., Swirles B., Phil. Trans. Roy. Soc., 238, 229 (1939).
21. Watson R. E., Ann. Phys. (N.Y.), 13, 250 (1961); Хартри Д., Расчеты атомных структур, ИЛ, М., 1960.
22. Sinanoğlu O., Phys. Rev., 122, 493 (1961).
23. Dvořáček Z., Horák Z., J. Chem. Phys., 43, 874 (1965).
24. Slater L. J., Confluent Hypergeometric Functions, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1960.
25. Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, изд. «Мир», М., 1964.
26. Cohen M., Coulson C. A., Proc. Cambridge Phil. Soc., 57, 102, (1961), Table 3.
27. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, ОГИЗ, М., 1948.
28. Knight R. E., Scherr Ch. W., Rev. Mod. Phys., 35, 434 (1963).

1-2. Изменение внутренних остонов элементов второго и третьего периодов и зависимость корреляционной энергии от Z

В. Мак-Кой и О. Синаноглу

1. Введение

Во введении к этому тому настоящей книги уже обсуждались различные проявления электронных корреляционных эффектов. В данном разделе мы рассмотрим изменения корреляционной энергии в зависимости от атомного номера Z и числа электронов N для элементов второго и третьего периодов. Как оказывается, имеют место сильные изменения энергий внутренних остонов атомов в зависимости от состояния возбуждения или ионизации внешних электронов. Таким образом, нельзя считать остоны неизменными и пренебрегать его изучением¹. Эти изменения обязательно нужно учитывать при рассмотрении электронных спектров молекул и их энергий диссоциации.

Основные состояния атомов элементов второго и третьего периодов либо просто являются состояниями с заполненными оболочками, либо представляются однодетерминантными функциями с максимальным спином. Такого рода состояния можно изучать с помощью многоэлектронной теории типа развитой для случая заполненных оболочек². Эта теория детально изложена в работе [1], и мы будем считать, что она известна читателю. Краткое ее резюме, предпосланное в качестве введения к теории, развиваемой для случая незаполненных оболочек, можно найти в разд. I-7 этого тома. Рассмотрение возбужденных состояний атомов требует как раз такой новой теории с учетом незаполненных оболочек. Однако здесь возбужденные состояния рассматриваться не будут.

Когда трехэлектронными, четырехэлектронными и т. д., а также и одноэлектронными корреляционными эффектами можно пренебречь [1, 2], корреляционная энергия для любого однодетерминантного состояния равна

$$E_{\text{корр}} \cong \sum_{i \neq j}^N \varepsilon_{ij}, \quad (1)$$

¹ Здесь мы рассматриваем только корреляционную часть энергии внутренних остонов.

² При применении теории к однодетерминантным состояниям в случае незаполненных оболочек, например к состояниям $1s^22s$ или $1s^22s^22p$, необходимо ввести небольшие изменения в теорию [4,8].

где суммирование производится по всем парам занятых хартри-фоковских (рутановского типа) спин-орбиталей ij . Основные корреляционные эффекты в волновой функции связаны с двухэлектронными корреляционными функциями \hat{u}_{ij} . Каждая такая функция \hat{u}_{ij} определяется с помощью своего собственного вариационного принципа, в котором минимизируется соответствующая корреляционная энергия ϵ_{ij} . Минимизируемое выражение для энергии ϵ_{ij} составляется с учетом влияния хартри-фоковского потенциала на рассматриваемую пару электронов, т. е. с учетом эффектов «погружения». Кроме того, надо учесть еще эффекты «исключения» и поставить условие ортогональности функции \hat{u}_{ij} ко всем занятым хартри-фоковским орбиталям k

$$\langle \hat{u}_{ij}(x_i, x_j), k(x_i) \rangle_{x_i} = 0 \quad (2)$$

при $k = 1, 2, 3, \dots, N$. Указанный эффект «исключения» [3, 1] запрещает возбужденным состояниям пары электронов, возникающим при корреляционном взаимодействии этих электронов, занимать уже занятые орбитали. Физическое окружение рассматриваемой пары электронов (или спин-орбиталей) проявляет себя посредством обоих эффектов («погружения» и «исключения»); это окружение определяет всевозможные изменения энергии пары электронов ϵ_{ij} при рассмотрении этой пары в разных атомах и молекулах.

2. Элементы второго периода

Для корреляционной энергии основного состояния атома с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^n$ имеем

$$E_{\text{корр}} \cong \epsilon(1s^2) + \epsilon(1s^2 \rightarrow 2s^2) + \epsilon(2s^2) + \epsilon(1s^2 2s^2 \rightarrow 2p^n) + \epsilon(2p^n). \quad (3)$$

Здесь, например, $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p^n)$ обозначает корреляционную энергию всех n $2p$ -электронов с электронами остова $1s^2 2s^2$; $\epsilon(2p^n)$ — корреляционную энергию только $2p$ -электронов и т. д.

Расчет корреляционных энергий $E_{\text{корр}}$ для конфигураций $1s^2 2s$ и $1s^2 2s^2$ был проведен в работе [4]. Энергия $\epsilon(1s^2)$ оказалась «динамического» типа [соответствующее для нее разложение в методе взаимодействия конфигураций сходится медленно и, следовательно, эффекты окружения сказываются мало на $\epsilon(1s^2)$]. Энергия $\epsilon(1s^2)$ меняется всего на $4,7 \cdot 10^{-2}$ эв при переходе от Be^{+2} к $1s^2$ -остову Be, так что внутренний $1s^2$ -остов обладает свойством неизменяемости.

Означает ли это, однако, что также и более широкий внутренний остов $1s^2 2s^2$ будет оставаться неизменным при переходе, скажем, от B^+ к B или от Ne^{+6} к Ne? Конечно, ответ на этот вопрос

должен быть отрицательным. Энергия $\epsilon(2s^2)$ не является «динамической». (Моффит [5] называет ее «конфигурационным взаимодействием первого порядка».) Причиной тому является сильное смешивание типа $2s^2 - 2p^2$ из-за наличия «почти вырождения» [6, 7]. «Нединамическая» пара, в противоположность «динамическим» парам, очень чувствительна ко всему, в особенности к эффектам «исключения», связанным с занятыми хартри-фоковскими орбиталями.

Недавно [8] был проведен расчет изменений корреляционной энергии при переходе от ионов с конфигурацией $1s^2 2s^2$ к нейтральным атомам с конфигурациями $1s^2 2s^2 2p^n$ по мере прибавления $2p$ -электронов.

Для изоэлектронного ряда $1s^2 2s^2$ Be, для которого известно, что $\epsilon(2s^2)$ возрастает линейно от Z , эту энергию $\epsilon(2s^2)$ можно вычислить с помощью следующей функции:

$$\hat{u}(2s^2) = c_1 [B(2p_{+1}\alpha 2p_{-1}\beta) - B(2p_{+1}\beta 2p_{-1}\alpha) - B(2p_0\alpha 2p_0\beta)]. \quad (4)$$

Эта функция $\hat{u}(2s^2)$, рассматриваемая, например, для B^+ , должна быть ортогонализирована к функции $2p_0\alpha$, чтобы из нее получилась функция $\hat{u}(2s^2)$ для нейтрального атома В [9] [см. формулу (2)]. В силу наложенного требования ортогональности вида (2) член с $2p_0^2$ в выражении (4) обращается в нуль, и в результате энергия $\epsilon(2s^2)$ при переходе от иона B^+ к нейтральному В уменьшается по абсолютной величине от $-1,4$ до $-0,8$ эв [8].

Для нейтральных атомов второго периода с большим числом $2p$ -электронов величины $\hat{u}(2s^2)$ и $\epsilon(2s^2)$ уменьшаются еще заметнее, и для N ($4S$), O ($3P$), F и Ne мы имеем $\epsilon(2s^2) \cong 0$. Таким образом, энергия внутреннего остова $1s^2 2s^2$ очень чувствительна к окружению. Когда атом, подобный N, ионизируется, энергия его остова существенно уменьшается.

Вообще говоря, можно двояко провести расчет атомных энергий ϵ_{ij} : 1) точно рассчитать каждую энергию ϵ_{ij} , не прибегая к эмпирическим методам, или проще 2) провести точный расчет только «нединамических» энергий ϵ_{ij} атомов и ионов и, исключив эти рассчитанные энергии из значений «экспериментальных» энергий E , определить «динамические» энергии ϵ_{ij} . Поскольку последние не изменяются при переходе от атома к атому, их можно легко найти, сравнивая энергии ряда атомов [3, 1, 4, 8]. Под «экспериментальными» энергиями мы здесь понимаем величины $E_{\text{эксп}} = E_{\text{хф}} - E_{\text{релат}}$; они известны для многих атомов и ионов [10а, б; 11].

Следует обратить внимание на интересный случайный эффект, проявляющийся для нейтральных атомов элементов второго периода ($Z = N, Z \leq 10$). В ряду Be, . . . , N ($4S$) (т. е. с увеличением

числа $2p\alpha$ -электронов) полная корреляционная энергия $E_{\text{корр}}(Z, N)$ по абсолютной величине мало отличается от $E(1s^2 2s^2; Z)$ иона, так что корреляционная энергия $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p)$ мала и ион с точки зрения корреляционной энергии практически не изменяется. По абсолютной величине $|E_{\text{корр}}|$ начинает уменьшаться (на $1,7-1,8$ эв) только тогда, когда p -электроны образуют пары (для O, F, Ne). По-видимому, при переходе от Be к N при каждом добавлении $2p\alpha$ -электрона уменьшение величины $|\epsilon(2s^2)|$ приблизительно компенсируется добавлением лишней корреляционной энергии $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p)$. Используя рассчитанные значения энергии $\epsilon(2s^2)$ и вычитая их из $E_{\text{корр}}$, получаем $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p) \approx -0,9$ эв и $\epsilon(2p^2) \approx -1,0$ эв [8]. При учете «неполных внутренних» корреляций (таких, как $2s\ 2p - 2p'\ 3d$), появляющихся в случае незаполненных оболочек (см. разд. I-7), величина $\epsilon(2s - 2p)$ уже не оказывается такой постоянной, какой она должна была бы быть для настоящей «динамической» пары. Она изменяется с изменением N и Z . Более точные значения $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p)$ и $\epsilon(2p^2)$ можно получить путем применения многоэлектронной теории для незаполненных оболочек, позволяющей рассматривать большее число состояний.

Ход изменения полной энергии $E_{\text{корр}}(Z, N)$ при $Z = N \leq 10$ не позволяет сделать заключения о больших изменениях в величине энергии остова $\epsilon(1s^2 2s^2)$, предсказываемых теоретически, но рассмотрение $E_{\text{корр}}(Z, N)$ при фиксированном $N \leq 10$ и Z , изменяющемся, скажем, до 20, выявляет такого рода изменения $\epsilon(1s^2 2s^2)$. Чтобы пояснить это, а также подтвердить результаты нашей более ранней работы [8], рассмотрим подробнее зависимость корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ от Z для атомов с конфигурациями $1s^2 2s^2 2p^n$.

3. Поведение полной корреляционной энергии атомов $1s^2 2s^2 2p^n$ в зависимости от Z

На рис. 1 приведены полученные ранее [8] значения «нединамической» корреляции $\epsilon(2s^2; Z)$ для изоэлектронных рядов Be, B и C: отчетливо видно уменьшение энергии при переходе от одного ряда к другому вследствие проявления эффектов «исключения». Для изоэлектронных рядов N, O, F и Ne $\epsilon(2s^2) \approx 0$ («динамическая» часть корреляции остается малой [8]).

На рис. 2 и 3 иллюстрируется изменение полной «экспериментальной» корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ в зависимости от Z в интервале $Z = 4 - 20$ для ионов типа Be, B, C, . . . , Ne, т. е. имеющих ту же электронную конфигурацию, что и перечисленные элементы [10]. Из рис. 2 и 3 видно, например, что значение $\epsilon(1s^2 2s^2)$ для B или C должно сильно отличаться от значения для

соответствующих ионов, подобных Ве, т. е. для V^+ и C^{2+} . Действительно, чтобы это проверить, достаточно сравнить зависимости $E_{\text{корр}}$ от Z для ионов, подобных Ве и В. [Сравнение изоэлектронного ряда Ве с изоэлектронными рядами остальных атомов также свидетельствует об этом (рис. 2 и 3).] Корреляционная энергия иона, подобного В, больше, чем у иона, подобного Ве, на корреляционную энергию одной пары электронов, а именно на корреляционную энергию $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p)$, обусловленную взаимодействием $2p$ -электрона с остовом $1s^2 2s^2$. Если бы корреляционная энергия остова $1s^2 2s^2$ атома В оказалась бы равной корреляционной энергии

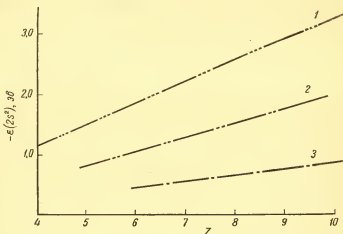
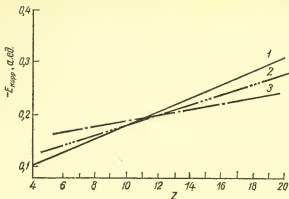


Рис. 1. Рассчитанные значения корреляционной энергии $\epsilon(2s^2)$ для изоэлектронных рядов Ве, В и С (производится учет смешивания $2s^2 - 2p^2$) [8]. Наблюдается существенная зависимость от Z для приведенных изоэлектронных рядов.

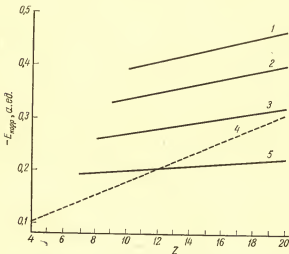
1 — ионы типа Ве; 2 — ионы типа В; 3 — ионы типа С.

остова $1s^2 2s^2$ атома Ве, то прямая для $E_{\text{корр}}$ в функции от Z для ионов, подобных В, обязательно должна была бы лежать выше прямой для ионов, подобных Ве; другими словами, должно было бы выполняться неравенство $|E_{\text{корр}}(В)| > |E_{\text{корр}}(В^+)|$. Однако, как можно видеть из рис. 2, этого не происходит. Уже при $Z = 12$ энергия иона, подобного В, становится меньше, чем у иона, подобного Ве. Следовательно, остов $1s^2 2s^2$ в ионе, подобном В, должен иметь меньшую корреляционную энергию, чем остов $1s^2 2s^2$ в ионе, подобном Ве; таким образом, остов $1s^2 2s^2$ нельзя считать неизменным.



Р и с. 2. Экспериментальные значения полной корреляционной энергии (в атомных единицах) для изоэлектронных рядов Be, B и C (основное состояние) [10].

1 — ионы типа Be; 2 — ионы типа B; 3 — ионы типа C.



Р и с. 3. Значения полной экспериментальной корреляционной энергии (в атомных единицах) для изоэлектронных рядов Be, N, O, F и Ne (основное состояние) [10].

1 — ионы типа Ne; 2 — ионы типа F; 3 — ионы типа O;
4 — ионы типа Be; 5 — ионы типа N.

Приводимые прямые согласуются, следовательно, с предположением об изменяемости остова $1s^22s^2$. Кроме этого, результаты, полученные в работе [8], качественно объясняют также имеющуюся разницу в наклонах прямых $E_{\text{корр}}$ в функции от Z . Действительно, зависимость полной корреляционной энергии от Z определяется зависимостью парных энергий ϵ_{ij} от Z . «Динамические» ϵ_{ij} совершенно нечувствительны к изменениям Z ; «нединамические» ϵ_{ij} увеличиваются с ростом Z (см. рис. 1). Единственная «нединамическая» пара, которую имеют ионы, подобные Be, B и C — пара $\epsilon(2s^2)$; это вообще единственная «нединамическая» пара для атомов и ионов второго периода. Поэтому зависимость полной энергии $E_{\text{корр}}$ от Z для изоэлектронных рядов Be, B и C должна быть сильнее, чем для рядов атомов N, O, F и Ne, для которых большая часть всех пар имеет «динамическую» природу. В согласии с рис. 1 мы имеем

$$\left[\frac{\Delta \epsilon}{\Delta Z} (2s^2) \right]_{\text{Be}} > \left[\frac{\Delta \epsilon}{\Delta Z} (2s^2) \right]_{\text{B}} > \left[\frac{\Delta \epsilon}{\Delta Z} (2s^2) \right]_{\text{C}}. \quad (5)$$

Итак, можно ожидать, что: 1) $E_{\text{корр}}$ для ионов, подобных Be, должна иметь наибольшую зависимость от Z ; 2) зависимость от Z должна уменьшаться для ионов, подобных B и C соответственно; 3) $E_{\text{корр}}$ для ионов, подобных N, практически вовсе не должна зависеть от Z ; 4) зависимость от Z для ионов, подобных O, F и Ne, должна быть малой. Как видно из рис. 2 и 3, именно таким образом и ведут себя истинные зависимости $E_{\text{корр}}$ от Z . Наклоны уменьшаются при переходе от ряда B к ряду C; наименьший наклон для ряда N. Наклоны остаются малыми для изоэлектронных рядов O, F и Ne, хотя происходит некоторое увеличение корреляционной энергии с ростом Z . Такое увеличение, возможно, связано с имеющейся очень слабой зависимостью «динамических» пар (которых становится все больше и больше) от Z . Было бы весьма интересно изучить этот вопрос аналитически, рассчитывая малую зависимость от Z для различных ϵ_{ij} [1].

4. Элементы третьего периода. Изоэлектронные ряды Mg, Al и Si

Рассмотрим теперь корреляционную энергию, и в особенности эффекты изменения остова для атомов и ионов третьего периода (изоэлектронные ряды Mg, Al и Si). Получаемые при этом результаты совершенно аналогичны результатам для атомов второго периода.

Так же как $\epsilon(2s^2)$, корреляционную энергию $\epsilon(3s^2)$ можно вычислить неэмпирическим путем, используя «нединамические» парные функции (учитывая смешивание $3s^2 - 3p^2$). Получаемое

таким образом значение энергии $\epsilon(3s^2)$ уменьшается от $-0,84$ эв для Mg примерно до нуля для атомов от P до Ag, так что внутренний остов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ни в коей мере нельзя считать неизменным. Ниже мы покажем, что также и смешивание $3s^2 - 3d^2$ оказывается важным для атомов и ионов третьего периода.

Экспериментальная зависимость полной корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ от Z для ионов третьего периода также указывает на то, что остов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ изменяется при переходе от ионов, подобных Mg, к ионам, подобным Al и Si. Объясняется это влиянием эффектов «исключения» $3p$ -электронов на корреляцию $\epsilon(3s^2)$. Характерный ход изменения $\epsilon(3s^2)$ — уменьшение при переходе от ионов, подобных Mg, к ионам, подобным Si, а также ослабление зависимости $\epsilon(3s^2)$ от Z при переходе от изоэлектронного ряда Mg к рядам Al и Si — может опять качественно объяснить различия зависимостей полных корреляционных энергий $E_{\text{корр}}$ от Z для трех рассматриваемых изоэлектронных рядов.

«Нединамическая» $3s^2$ -корреляция

Используем волновую функцию, учитывающую эффекты «почти вырождения» $3s^2 - 3p^2$, для того чтобы, во-первых, рассчитать «нединамические» корреляционные энергии $\epsilon(3s^2)$ для атомов и ионов третьего периода и, во-вторых, проверить, изменяются ли $\epsilon(3s^2)$ для изоэлектронных рядов Mg, Al и Si подобно тому, как изменяются $\epsilon(2s^2)$ для соответствующих изоэлектронных рядов второго периода.

Таблица 5

Значения корреляционной энергии $\epsilon(3s^2)$ для ионов
изоэлектронных рядов Mg, Al и Si (3P).
«Нединамическая» (связанная с эффектами «почти вырождения»)
корреляция от примешивания состояний $3p^2$

Число электронов N	Заряд ядра Z						
	12	13	14	15	16	17	18
12 ^a	-0,832	-1,031	-1,170	-1,259	-1,365	-1,488	-1,589
13	—	-0,479	-0,612	-0,764	-0,857	-0,960	-1,047
14	—	—	-0,286	-0,354	-0,405	-0,441	-0,498

^a Функции $3p$ — хартри-фокские для состояний $1s^2 2s^2 2p^6 3p^n$ [8].

Используемое выражение для парных функций и учет эффектов «исключения» аналогичны приведенным в работе [8], за исключением того, что вместо $2p$ -орбитали здесь нужно подставить

3p-орбиталь (виртуальная орбиталь в функции u_{ij} , учитываемая в силу эффектов «почти вырождения» $3s^2 - 3p^2$). В табл. 5 приведены значения корреляционной энергии $\epsilon(3s^2)$ для ионов изоэлектронных рядов Mg, Al и Si; поведение $\epsilon(3s^2)$ для рядов Mg, Al и Si аналогично поведению $\epsilon(2s^2)$ для соответствующих рядов Be, B и C: $\epsilon(3s^2)$ уменьшается до нулевого значения при переходе от ионов Mg к ионам Si. Энергия $\epsilon(3s^2)$ «нединамической» корреляции $3s^2$ практически равна нулю для P, S, Cl и Ag, так как \hat{u} (недин.) ≈ 0 . Следовательно, остов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ не может считаться неизменным и просто переходящим от атома к атому, точно так же, как остов $1s^2 2s^2$ для атомов второго периода. Из табл. 5 видно, что корреляционные энергии $\epsilon(3s^2)$ несколько меньше энергий $\epsilon(2s^2)$ для атомов второго периода. Для подтверждения этого требуются более точные расчеты с парными функциями, содержащими зависимость от r_{12} и т. д.; к сожалению, таких расчетов пока никто не проводил.

Зависимость полной энергии $E_{\text{корр}}$ от Z

На рис. 4 приведены графики полной «экспериментальной» корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ для ионов с электронной конфигурацией типа Mg, Al и Si. Эти графики построены с помощью метода наименьших квадратов по данным работы [11]. Графики согласуются с результатами рассмотренных выше расчетов; они подтверждают, что остов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ изменяем и не переходит просто от атома к атому (в силу влияния эффектов «исключения» 3p-электронов на корреляцию $3s^2$). Последнее можно видеть, сравнивая графики $E_{\text{корр}}$ в зависимости от Z для изоэлектронных рядов Mg и Al; кроме того, к этому заключению ведет вообще сравнение любых двух графиков на рис. 4. Энергия иона типа Al больше, чем у иона типа Mg, на корреляционную энергию одной пары, а именно, на энергию $\epsilon(1s^2 2s^2 3p^6 3s^2 - 3p)$ корреляции 3p-электрона с остовом $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Если бы внутренний остов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ переходил от ионов Mg к ионам Al неизменным, то график $E_{\text{корр}}$ в зависимости от Z для ионов Al должен был бы лежать всегда выше соответствующего графика для Mg (при условии, что ни одна из энергий ϵ не уменьшается с ростом Z). Как видно из рис. 4, в действительности это не так. Следовательно, внутренний остов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ не будет оставаться неизменным при переходе от Mg к Al. Объясняется это влиянием «исключения» 3p-электронов на корреляцию $3s^2$; вместе с тем влияние «исключения» 3p-электрона на корреляцию $2p^2$ очень мало.

Пара $3s^2$ — единственная «нединамическая» пара в рассмотренных трех изоэлектронных рядах. Вместе с тем сильная зависимость $\epsilon(3s^2)$ от Z , имеющая место для ионов типа Mg, все больше

сглаживается и вообще пропадает для ионов типа Al и Si соответственно (см. табл. 1). Следовательно, прямые зависимостей $E_{\text{корр}}$ от Z , приведенные на рис. 4, должны иметь следующие наклоны:

$$\left[\frac{\Delta E_{\text{корр}}}{\Delta Z} \right]_{\text{Mg}} > \left[\frac{\Delta E_{\text{корр}}}{\Delta Z} \right]_{\text{Al}} > \left[\frac{\Delta E_{\text{корр}}}{\Delta Z} \right]_{\text{Si}}$$

Это, действительно, и наблюдается на рис. 4.

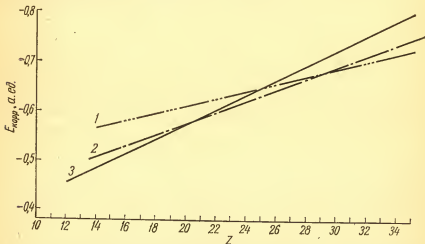


Рис. 4. Значения полной экспериментальной корреляционной энергии (в атомных единицах) для изоэлектронных рядов Mg, Al и Si (основное состояние) [11].

1 — ионы типа Si; 2 — ионы типа Al; 3 — ионы типа Mg.

Влияние примешивания $3d^2$ -состояний на энергию в $(3s^2)$ для ионов типа Mg

* Чтобы увидеть, насколько важно учитывать парные возбуждения виртуальных $3d$ -орбиталей для атомов третьего периода¹, включим в парную функцию $\hat{u}(3s^2)$ для ионов, подобных Mg, члены, учитывающие указанные возбужденные состояния $3d^2$. Тогда будем иметь

$$\begin{aligned} \hat{u}(3s^2) &= \frac{c_1}{\sqrt{3}} [B(3p_{+1}\alpha 3p_{-1}\beta) - B(3p_{+1}\beta 3p_{-1}\alpha) - B(3p_0\alpha 3p_0\beta)] + \\ &= \frac{c_2}{\sqrt{5}} [B(3d_{+2}\alpha 3d_{-2}\beta) - B(3d_{+2}\beta 3d_{-2}\alpha) - B(3d_{+1}\alpha 3d_{-1}\beta) + \\ &\quad + B(3d_{+1}\beta 3d_{-1}\alpha) + B(3d_0\alpha 3d_0\beta)], \end{aligned} \quad (6)$$

¹ Возбуждения в $3d$ -орбитали совершенно неважны для корреляции $2s^2$ атомов второго периода (см., например, [6]).

где в качестве $3d$ -функции используется слэтеровская орбиталь с радиальной частью, сосредоточенной в области, где $3s$ -орбиталь имеет свое максимальное значение¹.

Вариационная энергия определяется выражением

$$\epsilon(3s^2) = Ac_1 + Bc_2 + Dc_1^2 + Ec_2^2 + Fc_1c_2, \quad (7)$$

где A, B, C и т. д. — различные матричные элементы [8].

В табл. 6 приведены значения $\epsilon(3s^2)$, полученные согласно формулам (6), (7). Сравнение вторых столбцов табл. 6 и 5 показывает, что «нединамическую» корреляцию $3s^2 - 3p^2$ для $\epsilon(2s^2)$ несомненно важнее учитывать, чем корреляцию $3s^2 - 3d^2$. Двух-электронные возбуждения $3d$ -орбиталей оказываются, таким образом, несущественными.

Таблица 6

Энергия $\epsilon(3s^2)$ для ионов типа Mg (в электронвольтах).
Парные функции берутся с учетом « $3p^2$ »- и « $3d^2$ »-компонент

Ион	Недиагональным матричным элементом пренебрегают ^а			Недиагональный матричный элемент учитывают		
	c_1^b	$c_2^в$	$\epsilon(3s^2)$	c_1^b	$c_2^в$	$\epsilon(3s^2)$
Mg	0,317	-0,083	-0,970	0,304	-0,034	-0,852
Al ⁺	0,278	-0,070	-1,171	0,269	-0,031	-1,055
Si ²⁺	0,254	-0,058	-1,297	0,247	-0,029	-1,197
P ³⁺	0,231	-0,050	-1,388	0,225	-0,027	-1,295
S ⁴⁺	0,219	-0,050	-1,514	0,213	-0,025	-1,409
Cl ⁵⁺	0,211	-0,042	-1,627	0,206	-0,024	-1,522
Ar ⁶⁺	0,204	-0,040	-1,736	0,200	-0,023	-1,682

^а См. выражение (7) в тексте.

^б Коэффициент перед $3p^2$ -компонентой в $\hat{u}(3s^2)$ [см. формулы (6)].

^в Коэффициент перед $3d^2$ -компонентой в $\hat{u}(3s^2)$ [см. формулу (6)].

Слагаемое Fc_1c_2 в выражении (7) представляет собой недиагональный матричный элемент между « $3p^2$ »- и « $3d^2$ »-компонентами функции $\hat{u}(3s^2)$. Из рассмотрения первого столбца табл. 6 видно, что если бы мы пренебрегли указанным матричным элементом, то это повело бы к переоценке вкладов от двойных возбуждений $3d$ -орбиталей; т. е. коэффициент c_2 оказался бы в два раза больше (см. табл. 6). Снятие вырождения $3s^2 - 3p^2$ делает проявление

¹ Берется хартри-фоковская орбиталь для термина $1S$ конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3p^2$.

этих двух электронных возбужденных $3d$ -орбиталей менее существенным (см. табл. 6).

Подведем итоги. Внутренние остова $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ионов, подобных Al, Si, . . . , Ag, отличаются от соответствующего остова $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ионов, подобных Mg. Корреляция $3s^2$ является корреляцией «нединамического» типа, и она почти полностью пропадает из-за эффектов «исключения», когда $3p$ -электроны добавляются к остову ионов, подобных Mg. Другими словами, энергия $-\epsilon(3s^2)$ уменьшается от 0,83 эв для Mg до 0,29 эв для Si. Двух-электронные возбуждения и виртуальные $3d$ -орбитали можно не учитывать в парной корреляционной функции $\hat{u}(3s^2)$. Поведение $\epsilon(3s^2)$ для атомов третьего периода совершенно подобно поведению $\epsilon(2s^2)$ для атомов второго периода.

Можно ожидать заметную корреляцию $3s - 3p$ для Al и Mg, при которой $\epsilon(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 - 3p) \approx -1$ эв для Al и $\epsilon(1s^2 2s^2 2p^6 - 3s^2) \approx -0,3$ эв для Mg.

Корреляционную энергию самих $3p$ -электронов и их корреляционную энергию с электронами остова $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2$ можно определить так же, как это было сделано для $2p$ -электронов для атомов второго периода, однако при этом получатся менее точные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sinanoğlu O., Adv. Chem. Phys., 6, 315 (1964).
2. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 251 (1964).
3. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 33, 1212 (1960).
4. Tuan D. F., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 41, 2677 (1964).
5. Moffitt W., J. Chem. Phys., 22, 320 (1954).
6. Linderberg J., Shull H., J. Mol. Spectr., 5, 1 (1960).
7. Watson R. E., Phys. Rev., 119, 170 (1960).
8. McKoy V., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 41, 1689 (1964).
9. Sinanoğlu O., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 47, 1217 (1961).
- 10a. Clementi E., J. Chem. Phys., 38, 2248 (1963).
- 10b. Allen L. C., Clementi E., Gladney H. M., Rev. Mod. Phys., 34, 465 (1963).
11. Clementi E., J. Chem. Phys., 39, 175 (1963).

I-3. Многоэлектронная теория возмущений и межмолекулярные взаимодействия

Дж. И. Машер

1. Многоэлектронная теория возмущений

Теория возмущений является важнейшим орудием теоретиков при изучении различных молекулярных взаимодействий; поэтому представляется целесообразным обсудить ее формальную сторону, что и делается в настоящем разделе. Лично автор предпочитает метод теории возмущений по сравнению с другими методами: обычным вариационным методом, методом групповых разложений и т. д.

В этом разделе показано, как использовать дифференциальные уравнения для раскрытия формул теории возмущений; после этого изложены два варианта теории возмущений для многочастичных систем (один из них хорошо известен). Хотя последующее изложение опирается только на стационарную теорию возмущений, распространить все рассуждения на случай временной теории возмущений не представляет труда.

Нам предстоит решить уравнение

$$(\mathcal{H} - E)\psi = 0,$$

где $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ и \mathcal{H}_1 — достаточно малое возмущение. Обычным образом разлагая в ряды ψ и E , приходим к ряду уравнений

$$(\mathcal{H}_0 - E_0)\psi_0 = 0,$$

$$(\mathcal{H}_0 - E_0)\psi_1 = (E_1 - \mathcal{H}_1)\psi_0,$$

$$(\mathcal{H}_0 - E_0)\psi_2 = (E_1 - \mathcal{H}_1)\psi_1 + E_2\psi_0$$

и т. д.

Обычный подход при решении приведенных уравнений для ψ_1 , $\psi_2 \dots$ состоит в том, что решения представляют в виде рядов по функциям нулевого гамильтониана

$$\psi_1 = \sum c_k \psi_k^0 \quad \text{и т. д.}$$

Этим способом ψ и E можно определить в виде некоторых бесконечных сумм, которые в общем случае очень трудно рассчитать. Иногда, правда, возникает возможность оценить величину таких сумм, не прибегая к сложению их членов. Тогда говорят, что имеется определенное «правило сумм», и всю задачу можно решить

по «технике правил сумм». Другой подход при решении уравнений для ψ_1, ψ_2, \dots состоит в непосредственном решении получающихся неоднородных дифференциальных уравнений в частных производных. При этом надо иметь в виду, что:

1) иногда указанные уравнения можно решить точно, просто отгадывая их решения или используя какие-либо преобразования для их отыскания;

2) указанные уравнения иногда удается решить точно численно с помощью прямых вариационных методов (как любое уравнение, для которого можно составить соответствующий вариационный функционал), если, конечно, пользоваться полной системой пробных функций;

3) уравнения можно решить приближенно либо также путем отгадывания характера решения, либо пользуясь некоторыми «инженерными» методами.

Примером уравнения первого порядка, которое может быть решено точно, является задача взаимодействия атома водорода в основном состоянии $1s$ с внешним однородным электрическим полем. Если принять, что

$$\psi_1 \equiv \psi_0, \quad \mathcal{H}_1 = -e\epsilon z,$$

то уравнение для f будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\psi_0 \nabla^2 + 2\nabla \psi_0 \cdot \nabla)f = e\epsilon z \psi_0,$$

так как

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V.$$

Решение полученного дифференциального уравнения в частных производных для f (f — функция, а не оператор) дается формулой

$$f = -\frac{e\epsilon m a_0^3}{\hbar^2} \left(z + \frac{rz}{2a_0} \right).$$

Отсюда сразу можно рассчитать поляризуемость атома H, которая по определению связана с энергией второго порядка следующей формулой:

$$\mathcal{E}_2 = -\frac{1}{2} \alpha \epsilon^2 = \langle 0 | \mathcal{H}_1 f | 0 \rangle = -\frac{9}{4} a_0^3 \epsilon^2.$$

Получаем в точности то же значение для этой энергии, которое можно найти с помощью техники правил сумм, ибо когда возможно точное решение, тогда оказывается возможным найти и соответствующее правило сумм. Однако в данном случае использование разложения по бесконечной системе нулевых функций или же

изобретение какого-то правила сумм излишне, поскольку задача уже точно решена¹.

Примером уравнения, которое может быть решено приближенно, может служить уравнение первого приближения для лондонского взаимодействия двух атомов H. Имеем

$$[\mathcal{H}_0(1) + \mathcal{H}_0(2) - E_0(1) - E_0(2)] \psi_1(1, 2) = -\mathcal{H}_1 \psi_0(1) \psi_0(2) = \\ = \frac{e^2}{R^3} (2z_1 z_2 - x_1 x_2 - y_1 y_2) \psi_0(1) \psi_0(2).$$

Хорошее приближенное решение можно найти, если принять

$$\psi_1(1, 2) \approx g(1, 2) \psi_0(1) \psi_0(2),$$

где

$$g(1, 2) = \frac{\alpha(1, 2) + \beta(1, 2)}{4}$$

и α , β являются решениями уравнений

$$[\mathcal{H}_0(1) - E_0(1)] \alpha(1, 2) \psi_0(1) \psi_0(2) = -\mathcal{H}_1 \psi_0(1) \psi_0(2),$$

$$[\mathcal{H}_0(2) - E_0(2)] \beta(1, 2) \psi_0(1) \psi_0(2) = -\mathcal{H}_1 \psi_0(1) \psi_0(2).$$

Одноэлектронные уравнения для α и β можно решить точно, ибо $\mathcal{H}_0(i) - E_0(i)$ действует на координаты только одного i -го электрона; при этом уравнение оказывается точно таким, которое мы рассматривали выше при расчете поляризуемости атома H. Приближение можно улучшить, взяв его в качестве основы некоторого итерационного метода [1]. Другой классический итерационный метод решения указанной задачи, в котором также используется вариационная процедура, предложили Слзтер и Кирквуд [2]. Трудно себе представить, каким было бы современное состояние квантовой химии в этом вопросе, если бы Слзтер и Кирквуд не занялись отысканием приближенного решения уравнений в частных производных, а вместо этого обратились бы к вариационному принципу. Эти авторы, изучая поляризуемость атома H, остановились на наиболее удачном, как потом оказалось, виде приближенной волновой функции $\psi_1 = c \mathcal{H}_1 \psi_0 = dz \psi_0$, которая очень близка к точной функции $\psi = f \psi_0$, приведенной выше. Если бы Слзтер и Кирквуд искали в качестве возмущенной функции атома H волновую функцию с учетом сверхтонких вза-

¹ Лично автор не интересуется точными решениями, которые нельзя представить в простом виде, в частности поэтому он не интересуется численными точными решениями, получаемыми вариационными методами. Кроме того, во-первых, до тех пор, пока нет уверенности, что в вариационных расчетах действительно использовалась полная система простых функций, никогда нельзя сказать, правилен ли ответ; слишком грубая оценка, конечно, неинтересна; во-вторых, если только не используется действительно точная функция ψ_0 , вариационный метод может дать только оценку сверху.

имодельствий, когда

$$\mathcal{H}_1 \propto \frac{\delta(r)}{r^2},$$

то выбор $\mathcal{H}_1 \psi_0$ в качестве приближенной функции ничего бы не дал. Лишь взяв в качестве приближенной функцию

$$\left(ar + \frac{b}{r} + c \ln r \right) \psi_0,$$

можно было бы получить в итоге вполне точный результат.

Теперь перейдем к выводу уравнения Синаноглу для парной корреляции в многоэлектронной системе [3].

Пусть ψ_0 будет детерминантом, состоящим из одноэлектронных орбиталей α , β , γ и т. д., т. е.

$$\psi_0 = \| \alpha(1) \beta(2) \gamma(3) \dots \|;$$

ψ_0 — собственная функция многоэлектронного гамильтониана \mathcal{H}_0 . Представим возмущение в виде суммы парных членов

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i < j} g_{ij}$$

и для простоты предположим, что

$$\langle O | g_{ij} | O \rangle = 0,$$

или в подробной записи

$$\langle \mu(i) \nu(j) | g_{ij} | \mu(i) \nu(j) \rangle = \langle \mu(i) \nu(j) | g_{ij} | \mu(j) \nu(i) \rangle = 0$$

для всех μ и ν . Хотя и просто, но все же утомительно проводить рассмотрение без указанных ограничений; мы освободимся от них только в самом конце рассмотрения, потребовав, чтобы окончательно полученное уравнение удовлетворяло граничному условию, которое получается умножением левой части этого уравнения на ψ_0^* и интегрированием.

Рассмотрим теперь уравнение в частных производных, возникающее в первом порядке теории возмущений, и разложим в ряд правую часть этого уравнения. Получим

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_0 - E_0) \psi_1 &= - \sum_{i < j} g_{ij} \| \alpha(1) \beta(2) \gamma(3) \dots \| = \\ &= - g_{12} \| \alpha(1) \beta(2) \dots \| - g_{13} \| \alpha(1) \beta(2) \dots \| - \dots = \\ &= - g_{12} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \| \gamma(3) \delta(4) \dots \| + \\ &+ g_{12} [\alpha(1) \gamma(2) - \alpha(2) \gamma(1)] \| \beta(3) \delta(4) \dots \| - \dots + \dots \\ &\dots = - \sum_{\mu < \nu} \sum_{i < j} g_{ij} [\mu(i) \nu(j) - \mu(j) \nu(i)] \| \mu, \nu, i, j \|. \end{aligned}$$

Путем разложения неоднородного члена правой части уравнения в ряд мы разбили эту правую часть на несколько членов, каждый из которых удовлетворяет правильным граничным условиям. Решая ряд соответствующих неоднородных уравнений, содержащих в своей правой части отдельные члены, на которые была разбита правая часть исходного уравнения, и складывая решения, мы получим решение исходного уравнения. Решение однородного уравнения должно быть отброшено. Получим

$$\psi_1 \equiv \sum F_{ij}^{\mu\nu},$$

где

$$(\mathcal{H}_0 - E_0) F_{ij}^{\mu\nu} = -g_{ij} [\mu(i) \nu(j) - \mu(j) \nu(i)] \parallel \mu, \nu, i, j \parallel.$$

Последнее уравнение является основным уравнением для парной корреляции. Запишем $F_{ij}^{\mu\nu}$ в виде

$$F_{ij}^{\mu\nu} \equiv f_{ij}^{\mu\nu} [\mu(i) \nu(j) - \mu(j) \nu(i)] \parallel \mu, \nu, i, j \parallel$$

и проверим, можно ли найти такое решение, для которого $f_{ij}^{\mu\nu}$ зависит только от i, j . Тогда мы придем к уравнению с разделенными коррелирующими парами. Возьмем, как обычно,

$$\mathcal{H}_0 - E_0 = \sum h(k) - \sum \epsilon_\mu,$$

где $h(k)$ — оператор для k -го электрона, ϵ_μ — энергия i -й орбитали. Уравнение для парной корреляции сводится к следующему:

$$\begin{aligned} [h(i) + h(j) - \epsilon_\mu - \epsilon_\nu] f_{ij}^{\mu\nu} [\mu(i) \nu(j) - \mu(j) \nu(i)] = \\ = -g_{ij} [\mu(i) \nu(j) - \mu(j) \nu(i)], \end{aligned}$$

где детерминанты сократились в правой и левой частях уравнения; полученное уравнение хорошо известно. Если воспользоваться допущением о g_{ij} , о котором говорилось выше, полученное уравнение можно записать в более простом виде [1]:

$$[h(i) + h(j) - \epsilon_\mu - \epsilon_\nu] f_{ij}^{\mu\nu} \mu(i) \nu(j) = -g_{ij} \mu(i) \nu(j).$$

Это последнее уравнение в точности совпадает по виду с лондонским уравнением для энергии взаимодействия атомов.

Попытки отыскать решение уравнения в аналитическом виде в настоящее время терпят неудачу даже в случае таких простых орбиталей, как в атоме He; остается решать указанное уравнение с помощью вариационных методов, хотя, возможно, стоило бы попытаться найти его приближенное решение способом, описанным выше в связи с расчетом лондонской энергии. Если g_{12} удастся разложить в достаточно быстро сходящийся ряд Неймана или Лежандра, то осуществить такую программу просто. Мы всегда можем, конечно, кроме всего прочего, воспользоваться электронной вычислительной машиной для решения этого уравнения.

Просуммируем теперь $F_{ij}^{\mu\nu}$ по электронам и получим

$$Q^{\mu\nu} \equiv \sum_{i < j} F_{ij}^{\mu\nu} = \| \alpha(1) \beta(2) \dots f_{mn}^{\mu\nu} \mu(m) \dots \nu(n) \dots \|,$$

где $Q^{\mu\nu}$ — антисимметричная функция, описывающая корреляцию между μ -й и ν -й орбиталями. Функция ψ_1 представляется в виде суммы

$$\psi_1 \equiv \sum_{\mu < \nu} Q^{\mu\nu};$$

поправочная волновая функция является суммой орбитальных корреляций.

Энергия в точности равняется сумме орбитальных парных корреляционных энергий, электроны размещаются по соответствующим орбиталям

$$E_2 = \sum_{\mu < \nu} \langle O | \mathcal{H}_1 | Q^{\mu\nu} \rangle.$$

Рассмотрим теперь вкратце, как в рамках теории возмущений описываются тройные корреляционные функции.

Уравнение в частных производных, описывающее корреляцию между орбиталями α , β и γ (для электронов 1, 2, 3, а также для любых других трех электронов), получается из уравнения второго порядка теории возмущений

$$(\mathcal{H}_0 - E_0) \psi_2 = -\mathcal{H}_1 \psi_1,$$

которое ведет к следующей системе уравнений

$$\begin{aligned} (h_0 - \varepsilon_0) f_{123}^{\alpha\beta\gamma} \alpha(1) \beta(2) \gamma(3) = & -[(g_{12} f_{23}^{\beta\gamma} + g_{23} f_{12}^{\alpha\beta}) + \\ & + (g_{12} f_{13}^{\alpha\gamma} + g_{13} f_{12}^{\alpha\beta}) + (g_{13} f_{23}^{\beta\gamma} + g_{23} f_{13}^{\alpha\gamma})] \alpha(1) \beta(2) \gamma(3), \end{aligned}$$

где

$$\sum h(k) - \sum \varepsilon_\mu,$$

где в свою очередь суммирование ведется по всем соответствующим орбиталям и электронам, в данном случае это суммирование по электронам 1, 2, 3 и орбиталям α , β , γ .

Рассмотрим теперь какую-либо пару орбиталей. Опять для простоты примем, что граничные условия уже удовлетворены и что поэтому члены $E_1 \psi_1$ и $E_2 \psi_0$ отсутствуют в правой части исходного уравнения. Как было показано выше, f удовлетворяет уравнениям

$$(h_0 - \varepsilon_0) f_{12}^{\alpha\beta} \alpha(1) \beta(2) = -g_{12} \alpha(1) \beta(2),$$

$$(h_0 - \varepsilon_0) f_{23}^{\beta\gamma} \beta(2) \gamma(3) = -g_{23} \beta(2) \gamma(3)$$

и т. д. Покажем теперь, что $f_{123}^{\alpha\beta\gamma}$ можно выразить в виде суммы произведений парных корреляционных функций с тремя истинными тройными корреляционными функциями.

Рассмотрим более подробно неоднородные члены

$$(g_{12}f_{23}^{\beta\gamma} + g_{23}f_{12}^{\alpha\beta})\varphi,$$

где

$$\varphi \equiv \alpha(1)\beta(2)\gamma(3),$$

и обозначим f_{1223} ту часть $f_{123}^{\alpha\beta\gamma}$, которая соответствует неоднородным членам (индексы $\alpha\beta\gamma$ опускаем). Тогда

$$f_{123}^{\alpha\beta\gamma} \equiv f_{1223} + f_{1123} + f_{1233}.$$

Так что можно утверждать, что функция f_{1223} представима в виде

$$f_{1223} = f_{12}^{\alpha\beta}f_{23}^{\beta\gamma} + f'_{1223},$$

где f'_{1223} — истинная тройная корреляционная функция, которая является решением уравнения

$$(h_0 - \varepsilon_0) f'_{1223}\varphi = (m/\hbar^2) \varphi \nabla_2 f_{12}^{\alpha\beta} \cdot \nabla_2 f_{23}^{\beta\gamma} \quad (1)$$

(если только \mathcal{H}_0 не содержит нелокального потенциала).

Получается настоящая тройная корреляционная функция, ибо неоднородные члены имеют вид трехэлектронного члена, умноженного на φ ; поэтому и сама величина f'_{1223} также должна зависеть от трех электронов нетривиальным образом. Последнее можно проиллюстрировать, если оператором $h_0 - \varepsilon_0$ подействовать на $f_{1223}\varphi$. Тогда получим

$$\begin{aligned} & -(\hbar^2/2m) [f_{12}^{\alpha\beta} (\varphi \nabla_2^2 + 2\nabla_2\varphi \cdot \nabla_2 + \varphi \nabla_2^2 + 2\nabla_3\varphi \cdot \nabla_3) f_{23}^{\beta\gamma} + \\ & + f_{23}^{\beta\gamma} (\varphi \nabla_1^2 + 2\nabla_1\varphi \cdot \nabla_1 + \varphi \nabla_2^2 + 2\nabla_2\varphi \cdot \nabla_2) f_{12}^{\alpha\beta} + \\ & + 2\varphi \nabla_2 f_{21}^{\alpha\beta} \cdot \nabla_2 f_{23}^{\beta\gamma}] + (h_0 - \varepsilon_0) (f'_{1223}\varphi) \end{aligned}$$

[напомним, что $\hbar(k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V(x_k)$]. Используя уравнения для $f_{ij}^{\mu\nu}$, отсюда будем иметь

$$(f_{12}^{\alpha\beta}g_{23} + f_{23}^{\beta\gamma}g_{12})\varphi - (\hbar^2/m) \varphi \nabla_2 f_{12}^{\alpha\beta} \cdot \nabla_2 f_{23}^{\beta\gamma} + (h_0 - \varepsilon_0) (f'_{1223}\varphi),$$

откуда сразу следует выше приведенное уравнение для f'_{1223} . В случае, когда \mathcal{H}_0 является хартри-фоковским оператором, включающим в себя нелокальный обменный потенциал $A(i)$, легко установить, что уравнение для f'_{1223} следует исправить, добавляя в правой части члены

$$-A(2) (f_{12}^{\alpha\beta}f_{23}^{\beta\gamma}\varphi) + f_{12}^{\alpha\beta}A(2) (f_{23}^{\beta\gamma}\varphi) + f_{23}^{\beta\gamma}A(2) (f_{12}^{\alpha\beta}\varphi) - f_{12}^{\alpha\beta}f_{23}^{\beta\gamma}A(2)\varphi.$$

Эффект нелокального потенциала в уравнениях теории возмущений рассмотрен в неопубликованной работе Эпштейна и автора этого раздела.

Итак, приходим к следующему выводу. Как парные корреляционные функции, так и тройные корреляционные функции естественным образом возникают при изучении уравнений теории возмущений. Так что по данным, полученным Синаноглу и сотр. о парных корреляционных функциях, можно сразу определить часть тройных корреляционных энергий (задача сводится только к оценке соответствующих интегралов). Такого нельзя сделать для тройных корреляций в обычно встречающемся случае, когда f определяют по методу ограниченного учета взаимодействия конфигураций. Аналогично обстоит дело и в том случае, когда используются групповые разложения.

2. Молекулярные взаимодействия

Молекулы (или их части) могут взаимодействовать с другими молекулами (или их частями), а также с внешними полями. Многие взаимодействия такого рода можно изучать с помощью обычной простой теории возмущений для одного взаимодействия (например, взаимодействия с внешним электрическим полем) или же с помощью комбинированной теории возмущений для нескольких взаимодействий, например, когда есть влияние лондоновского взаимодействия на взаимодействие с внешним электрическим полем; из-за этого в поляризуемости появляются члены, пропорциональные $1/R^6$ (см. разд. II-5, в этом томе и разд. III-3 и III-5 в первом томе).

Все взаимодействия между молекулами (или их частями) можно разделить на два класса¹. К первому классу (о нем только и пойдет здесь речь) относятся взаимодействия между удаленными молекулами, когда можно пренебречь обменной энергией при взаимодействии возмущающих друг друга систем. Следовательно, для взаимодействий первого класса можно брать нулевую функцию ψ_0 , а также поправки не в антисимметризованном виде; часть электронов можно поместить на молекулу 1, а оставшуюся часть — на молекулу 2. Два следующих приближения оказываются особенно полезными при изучении взаимодействий рассматриваемого класса:

1. Меж(или внутри-)молекулярные взаимодействия оказываются возможным разложить по обратным степеням меж(или внутри-)молекулярного расстояния R , в точности как для лондоновского взаимодействия. Сходимость такого рода разложений никогда не доказывалась; вероятно, они и вовсе не сходятся. Вместе с тем полученные разложения для энергии, по-видимому, сходятся асимптотически по крайней мере в области тех значений

¹ Об этой классификации, а также обменной энергии см. в работе [11]

параметров, где эти взаимодействия рассматриваются, т. е. где можно пренебречь обменной энергией.

2. Когда по крайней мере одна из реагирующих молекул (или ее часть) имеет электрический момент, то взаимодействие этой молекулы с другой можно рассматривать как взаимодействие через электрическое поле, связанное с этими молекулами. Это электрическое поле, вызываемое электрическим моментом одной молекулы, однородно по объему второй молекулы (или части ее). Взаимодействие с этим однородным полем следует рассматривать квантовомеханически (или классически, если это возможно). Влияние указанных взаимодействий на такие наблюдаемые величины, как, например, дипольный момент молекулы, нужно рассчитывать методами комбинированной теории возмущений.

Взаимодействия второго класса имеют внутримолекулярную природу; при этом необходимо учитывать полную антисимметризацию. В этом случае нужно пользоваться методами теории возмущений, описанными в разд. 1 (стр. 37).

Читатель знаком, конечно, с лондоновской теорией взаимодействия двух (или трех) атомов. Менее известным, по-видимому, является вопрос об учете лондоновского взаимодействия при рассмотрении экспериментальных значений параметров, характеризующих взаимодействия молекулы с внешними полями [4, 5]. Так, например, в разреженном газе можно измерить для отдельной молекулы магнитную восприимчивость, электрическую поляризуемость, магнитное экранирование ядер и т. д., но экспериментальные данные не дают непосредственно атомных характеристик, хотя и рассматривается разреженный газ. Напротив, приходится иметь дело с некоторыми усредненными характеристиками, включающими учет влияния соседней молекулы и ее столкновений с другими молекулами. В идеальном случае сильно разреженного инертного газа, находящегося в магнитном поле H , полная энергия системы может быть представлена в виде

$$E = -\frac{1}{2}(1+c)\chi H^2 + \text{члены более высокого порядка,}$$

где c — некоторое усредненное значение $1/R^6$; оно описывает влияние лондоновских взаимодействий. Величина χ — истинная атомная магнитная восприимчивость; $(1+c)\chi$ — «кажущаяся» восприимчивость.

Влияние электрического поля на экспериментально наблюдаемые величины можно продемонстрировать, рассматривая эффекты внутримолекулярного электрического поля, которым одна связь $C-Cl$ действует на другую связь $C-Cl$ в молекуле дихлорбензола.

В 20-е годы было предложено следующее объяснение наблюдаемым экспериментальным данным; это объяснение появилось одно-

временно с появлением квантовой механики (правда, независимо от нее). Экспериментально было обнаружено, что, например, в *м*-дихлорбензоле



в предположении идеальной геометрии этой молекулы дипольный момент связи $C - Cl$ (лучше взять величину $\mu = \mu_{C-Cl} - \mu_{C-H}$) оказывается меньшим, чем в хлорбензоле. Обозначим $\Delta\epsilon_\mu$ электрическое поле, которое возникает вследствие различия дипольных моментов при замене атома H атомом Cl в *мета*-положении. Энергия взаимодействия связи $C - Cl$ с внешним полем ϵ равна

$$E = -\mu \cdot [1 + (\partial\mu/\partial\epsilon) \Delta\epsilon_\mu] \epsilon + \text{члены более высокого порядка.}$$

Напряженность внутримолекулярного электрического поля $\Delta\epsilon_\mu$ имеет порядок 10^8 в/см; она намного выше, чем у лабораторных электрических полей ϵ , которые имеют порядок 10^5 в/см. Следовательно, можно допустить, что μ не изменяется при изменении ϵ .

Согласно классическим представлениям,

$$\frac{\partial\mu}{\partial\epsilon} \equiv \alpha,$$

где α называется поляризуемостью связи. Для наблюдаемого дипольного момента *м*-дихлорбензола получаем

$$\mu_{\text{набл}} = \mu (1 + \alpha \Delta\epsilon_\mu).$$

С учетом сделанных допущений соответствие изложенной теории с экспериментом нужно считать хорошим [6]. Дипольный момент не является единственной характеристикой, которую можно рассматривать описанным способом, обращаясь к рассмотрению производных по внешнему полю от наблюдаемых величин. В частности, так оказывается возможным определить производные по электрическому полю от квадрупольных констант [7, 8]. Найденная таким образом производная $\frac{\partial(e^2qQ)}{\partial\epsilon}$ хорошо согласуется

в случае дихлорбензола с данными, полученными для дихлорбензола во внешнем электрическом поле [9].

Такого рода производные по электрическому полю можно определить для всех экспериментально наблюдаемых величин. К сожалению, однако, за исключением случая атома H , не существует никаких теоретических расчетов этих величин. Правда, очень грубые расчеты были проведены Бломбергенем и др. [9]

для констант ЭКР и автором этого раздела [10] для протонных химических сдвигов. Однако вряд ли эти вычисления могут дать больше, чем простая физическая интуиция. Поэтому нужно быть очень осторожным, если делать на основе указанных вычислений заключения о s - или p -характере поляризации связей и пр. Подобные заключения были сделаны в рамках теории Таунса — Дэйли для самих констант ЭКР, но оказалось, что теория количественно не согласуется с экспериментом. Видимо, единственно, что возможно таким путем изучить, это модельный случай атома дейтерия D ($e^2qQ = 0$) в присутствии второго атома дейтерия D; между двумя атомами имеется лондоновское взаимодействие. Возможно, от этого случая удастся перейти к более сложному случаю двух взаимодействующих молекул дейтерия D₂ и D₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Musher J. I., J. Chem. Phys., 41, 2674 (1964).
2. Slater J. C., Kirkwood J. G., Phys. Rev., 37, 682 (1931).
3. Sinanoğlu O., Proc. Roy. Soc. (London), A260, 379 (1961).
4. Jansen L., Mazur P., Physica, 21, 193 (1955).
5. Mazur P., Jansen L., Physica, 21, 208 (1955).
6. Van Vleck J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press, London, 1932.
7. Musher J. I., J. Chem. Phys., 37, 2372 (1962).
8. Shimizu H., Shimizu M., J. Chem. Phys., 40, 2068 (1964).
9. Bloembergen N., et al., J. Chem. Phys., 35, 1131 (1961).
10. Musher J. I., J. Chem. Phys., 37, 34 (1962).
11. Musher J. I., J. Chem. Phys., 42, 2633 (1965).

1-4. Сепарабельность в многоэлектронных системах

Г. Примас

1. Введение

Настоящий раздел посвящен проблемам пространственной локализации в точной квантовомеханической многоэлектронной теории; мы рассмотрим здесь групповые разложения (cluster expansions) волновой функции и матрицы плотности и различные модели независимых частиц, а также отношение этих моделей к групповым разложениям. Мы не будем останавливаться на приложениях излагаемой теории к конкретным проблемам и уделим основное внимание общим вопросам.

Весь материал в этом разделе излагается с единой точки зрения вопроса о сепарабельности. Можно попытаться сформулировать общие критерии сепарабельности для любой теории независимо от каких бы то ни было приближений. Этот критерий заключается в следующем. *Если система состоит из двух не взаимодействующих подсистем, то это должно явно проявляться на каждом этапе любой теории для такой системы.* В рамках квантовой механики, хотя и не тривиально, но все же возможно удовлетворить сформулированному критерию сепарабельности. Оказывается, имеется тесная связь между критерием сепарабельности и связными групповыми (linked cluster) [1а-г, 2а, б] и кумулятивными разложениями [3а-д], а также формулировкой квантовой механики в рамках представлений алгебры Ли [4а-и].

2. Критерий сепарабельности, сепарабельные величины и групповые функции

Любую квантовомеханическую проблему можно переформулировать таким образом, что если полная система распадается на не взаимодействующие подсистемы, то все величины, появляющиеся в этой новой формулировке, являются аддитивными величинами.

Приведенное утверждение легко доказать в формулировке квантовой механики, основанной на алгебре Ли. Любую квантовомеханическую задачу всегда можно сформулировать в рамках алгебры Ли, использующей понятия гамильтониана и других операторов, и, применив экспоненциальную формулу Хаусдорфа.

можно построить систему, которая точно удовлетворяет сформулированному условию.

В качестве примера рассмотрим систему, составленную из N электронов и описываемую гамильтонианом H

$$H = \sum_{i=1}^N K(i) + \sum_{\substack{i < j \\ 1}}^N V(ij). \quad (1)$$

Разобьем теперь произвольным образом полную систему на две подсистемы с числами электронов A и B ($A+B=N$); эти подсистемы описываются следующими гамильтонианами

$$H_A = \sum_{i=1}^A K(i) + \sum_{\substack{i < j \\ 1}}^A V(ij), \quad (2)$$

$$H_B = \sum_{i=A+1}^N K(i) + \sum_{\substack{i < j \\ A+1}}^N V(ij). \quad (3)$$

Полный гамильтониан, таким образом, представляется в виде

$$H(\varepsilon) = H_A + H_B + \varepsilon V_{AB} \quad (\varepsilon = 1), \quad (4)$$

где

$$V_{AB} = \sum_{i=1}^A \sum_{j=A+1}^N V(ij). \quad (5)$$

Пусть теперь $X(\varepsilon)$ — любая величина (функция или оператор), которая появляется в формулировке квантовомеханической задачи, использующей гамильтониан $H(\varepsilon)$; пусть X_A и X_B — соответствующие величины для подсистем A и B при описании их гамильтонианами H_A и H_B . Если для любого разбиения полной системы на подсистемы A и B выполняется условие

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} X(\varepsilon) = X_A + X_B, \quad (6)$$

то величину X будем называть *аддитивной сепарабельной величиной*. Примерами аддитивных сепарабельных величин являются гамильтониан и полная энергия. Между сепарабельными величинами и элементами алгебры Ли существует соответствие; имеется также соответствие между сепарабельными величинами и связными групповыми разложениями. Если расширить алгебру Ли (содержащую только элементы, представимые коммутаторами) до операторной алгебры (содержащей все произведения своих элементов), то мы получим возможность включить в рассмотрение также и несепарабельные величины и несвязные групповые величины [1а-г; 2а; б; 3а-д; 4а-и].

В особом случае коммутирующих друг с другом величин удобно ввести мультипликативные сепарабельные функции, или факторизуемые функции. Пусть X — аддитивная сепарабельная функция; тогда $\exp X$ — мультипликативная сепарабельная функция

$$Y = \exp(X), \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} Y(\epsilon) = Y_A Y_B. \quad (7)$$

С факторизуемыми функциями тесно связаны групповые функции. Функция $u(1, 2, \dots, i, \dots, M)$, которая обращается в нуль, если любая из частиц i перестает взаимодействовать с остальными частицами, называется групповой функцией:

$$u(1, 2, \dots, i, \dots, M) \rightarrow 0, \text{ если любая частица } i \text{ не связана ни с какой другой частицей} \\ j = 1, 2, \dots, M \neq i. \quad (8)$$

Соотношения, существующие между факторизуемыми функциями f и групповыми функциями u , аналогичны соотношениям между моментами и кумулянтами (полуинвариантами) [3а-д]; они являются обобщениями групповых разложений Урсселла (см., например, [5а, 6]), хорошо известных в статистической механике:

$$\begin{aligned} f_i(1) &= u_i(1), \\ f_{ik}(12) &= u_i(1)u_k(2) + u_{ik}(12), \\ f_{ikl}(123) &= u_i(1)u_k(2)u_l(3) + u_i(1)u_{kl}(23) + \\ &\quad + u_k(2)u_{li}(31) + u_l(3)u_{ik}(12) + u_{ikl}(123), \\ f_{iklm}(1234) &= u_i(1)u_k(2)u_l(3)u_m(4) + u_i(1)u_k(2)u_{lm}(34) + \\ &\quad + u_i(1)u_l(3)u_{km}(24) + u_i(1)u_m(4)u_{kl}(23) + \\ &\quad + u_k(2)u_l(3)u_{im}(14) + u_k(2)u_m(4)u_{il}(13) + \\ &\quad + u_l(3)u_m(4)u_{ik}(12) + u_i(1)u_{klm}(234) + \\ &\quad + u_k(2)u_{ilm}(134) + u_l(3)u_{ikm}(124) + \\ &\quad + u_m(4)u_{ikl}(123) + u_{iklm}(1234) \\ &\dots \end{aligned} \quad (9)$$

3. Многоэлектронная волновая функция (не сепарабельная величина)

Многоэлектронная волновая функция не является сепарабельной величиной. Это достаточно продемонстрировать на примере задачи двух взаимодействующих электронов. Указанную функцию всегда можно представить в виде

$$\Psi(12) = \text{const } A_2 \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) + u(12) \}, \quad (10)$$

где A_2 — оператор антисимметризации по координатам обоих электронов; u — некоторая групповая функция, определение которой было дано выше. Если исключить взаимодействие между электронами, то функция u обращается в нуль, и мы имеем

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Psi(12) = 2^{-1/2} \{ \Psi_A(1) \Psi_B(2) - \Psi_B(1) \Psi_A(2) \}; \quad (11)$$

получается слэтеровский детерминант, а не отдельное произведение. Следовательно, ни сама волновая функция, ни ее логарифм не будут сепарабельными величинами в том смысле, как было определено выше. Конечно, это обусловлено требованиями антисимметрии, которые приводят к сильному смешиванию многоэлектронных волновых функций. Несмотря на то, что сама волновая функция несепарабельна, все наблюдаемые величины остаются сепарабельными аддитивными величинами. Конечно, мы достигли бы большей ясности, если бы смогли полностью избежать появления несепарабельных величин. Так, химик в основном имеет дело с системами из слабо взаимодействующих групп частиц, и, конечно, для него было бы желательным учитывать этот факт явным образом на всех стадиях рассмотрения, а не получать его только на окончательной стадии при численных расчетах. Существует несколько возможностей избежать появления несепарабельных величин. Прежде всего мы можем обратиться к групповым разложениям волновых функций по орбиталям, к парным функциям и т. д., в которых сепарабельность очевидна. Более радикальный подход, однако, заключается в построении теории с использованием одночастичных, двухчастичных и т. д. функций Грина и соответствующих проинтегрированных матриц плотности, когда вообще волновая функция полностью исключается из рассмотрения. Между указанными, внешне различными методами существует, однако, тесная связь.

4. Прimitивные величины для волновой функции и матрицы плотности

Ввиду того что принцип Паули вообще препятствует пространственной локализации многоэлектронной волновой функции, следует попытаться развить строгую теорию, основывающуюся на введении примитивной функции для волновой функции, на которую принцип Паули уже не действует. Примитивной функцией $\Phi(1, 2, \dots, N)$ для данной волновой функции $\Psi(1, \dots, N)$ назовем любую функцию, которая после антисимметризации оказывается равной данной волновой функции, т. е.

$$\Psi(1, \dots, N) = A_N \{ \Phi(1, \dots, N) \}, \quad (12)$$

где A_N — оператор антисимметризации по координатам N электронов; для этого оператора

$$A_N^2 = A_N = (1/N!) \sum_{\text{все перестановки } P} (-1)^P P. \quad (13)$$

Разумеется, функция Φ определена неоднозначно; с точки зрения окончательных результатов имеющаяся неоднозначность, однако, не играет роли. Тем не менее возникает вопрос: можно ли выбрать функции Φ в «наиболее сепарабельном», или «наиболее классическом», виде. Конечно, количественный критерий для такого выбора нельзя связать ни с одной из наблюдаемых величин, ибо последние инвариантны при замене одной функции Φ на другую. Однако все же существует несколько возможностей математической формулировки указанного критерия выбора, и такой критерий, как энтропия, возможно, обеспечивает максимальную сепарабельность. Критерий энтропии заключается в следующем. Среди всех примитивных функций Φ , соответствующих данной волновой функции Ψ , возьмем ту, которая минимизирует энтропийный функционал:

$$H[\Phi] = - \int \Phi \Phi^* \ln(\Phi \Phi^*) d\tau; \quad (14)$$

величина $H[\Phi]$ характеризует «пространственную протяженность», или «объем», квантовомеханической системы [6а, б]. Отметим, однако, серьезные математические трудности при расчете, возникающие при использовании формулы (14).

*Пример 1.*¹ Рассмотрим две невзаимодействующие одноэлектронные системы с волновыми функциями φ_1 , φ_2 и предположим, что указанная система пространственно настолько разделена, что $\varphi_1(x) \cdot \varphi_2(x) = 0$ для всех точек x .

Волновая функция полной системы имеет вид

$$\Psi(12) = \sqrt{2} A_2 \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \}; \quad (15)$$

примитивную функцию для данной функции $\Psi(12)$ возьмем в общем виде

$$\Phi(\theta) = \sqrt{2} \bar{\varphi}_1(1) \cdot \bar{\varphi}_2(2), \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_1 &= \varphi_1 \cos \theta - \varphi_2 \sin \theta, \\ \bar{\varphi}_2 &= \varphi_1 \sin \theta + \varphi_2 \cos \theta. \end{aligned} \quad (17)$$

Соответственно «энтропия» определяется соотношением $H[\Phi(\theta)] = H(\theta)$, т. е.

$$H(\theta) = H(0) - \cos^2 \theta \ln \{\cos^2 \theta\} - \sin^2 \theta \ln \{\sin^2 \theta\}; \quad (18)$$

причем минимум достигается для максимально сепарабельной примитивной функции $\sqrt{2}\varphi_1(1)\varphi_2(2)$, а максимум — для самой делокализованной примитивной функции

$$\{\varphi_1(1) + \varphi_2(1)\}\{\varphi_1(2) - \varphi_2(2)\}/\sqrt{2}. \quad (19)$$

Минимальное значение $H(0)$ равно $H(0)$; максимальное равно $H(0) + \ln 2$.

Самый основной вопрос — можно ли примитивную функцию представить в виде произведения, т. е. сделать ее мультипликативной сепарабельной величиной? Очевидно, это возможно сделать тогда и только тогда, когда волновая функция системы N невзаимодействующих электронов представляется отдельным слэтеровским детерминантом; в этом случае примитивная функция является произведением N орбиталей, которые можно к тому же с помощью соответствующего унитарного преобразования взять в максимально разделенном виде. Часто, однако, нельзя или неразумно представлять невзаимодействующую систему одним слэтеровским детерминантом; в общем случае надо брать линейную комбинацию слэтеровских детерминантов (например, в случае конфигураций $1\sigma_g^2$ и $1\sigma_u^2$, см. [7а, б]). В этих случаях подход, использующий частичные матрицы плотности, оказывается особенно полезным.

Пример 2. Рассмотрим молекулу водорода H_2 при разных межъядерных расстояниях R . При $R \rightarrow \infty$ мы получаем два невзаимодействующих атома водорода H . Однако в отсутствие магнитного поля разделенные атомы водорода не будут находиться в чистых состояниях. Более реалистично поэтому вводить в рассмотрение магнитное поле и спинные силы; при пренебрежении последними, однако, истинные состояния описываются как смеси двух состояний $\varphi(r)\alpha$ и $\varphi(r)\beta$, где α, β — спинные функции. Таким образом, атом водорода в молекуле H_2 при $R \rightarrow \infty$ мы должны описывать не волновой функцией, а матрицей плотности D с матричным элементом

$$D(xx') = \frac{1}{2} \varphi(r) \varphi^*(r') \{\alpha\alpha' + \beta\beta'\}. \quad (20)$$

Вопрос о сепарабельности нужно ставить и при изучении системы с более общей точки зрения матрицы плотности. Уравнение Шрёдингера для матрицы плотности D для системы N электронов имеет вид

$$[HD] = 0, \quad (21)$$

где H — гамильтониан, D — положительно определенный эрмитов оператор. Мы нормируем матрицу плотности условием

$$\text{Sp } D = 1. \quad (22)$$

В случае, когда квантовая система находится в чистом состоянии, D является идемпотентом, т. е.

$$D^2 = D, \quad (23)$$

причем

$$D(12 \dots N | 1'2' \dots N') = \Psi(12 \dots N) \Psi^*(1'2' \dots N'), \quad (24)$$

где Ψ — волновая функция рассматриваемого чистого состояния. Согласно принципу Паули, эта волновая функция антисимметрична.

$$A_N\{\Psi\} = \Psi. \quad (25)$$

Аналогично мы потребуем, чтобы матрица плотности была антисимметричной в том смысле, что

$$a_N\{D\} = D, \quad (26)$$

где a_N — супероператор [8], определяемый согласно

$$a_N\{X\} = A_N X A_N \text{ для всех операторов } X. \quad (27)$$

Снова можно ввести в рассмотрение теперь уже примитивный оператор F для матрицы плотности D , который связан с D соотношением

$$D = a_N\{F\}; \quad (28)$$

причем опять примитивный оператор F определяется неоднозначно, так же как примитивная функция Φ , и мы можем попытаться подобрать его в максимально сепарабельном виде. В противоположность примитивной функции для волновой функции Ψ примитивный оператор F для матрицы плотности всегда можно сделать мультипликативной величиной, т. е. всегда можно найти такой оператор F , для которого

$$\lim F(12 \dots N) = F_1(1) F_2(2) \dots F_N(N), \quad (28a)$$

где предельный случай отвечает полному пренебрежению вкладами. В этом состоит важное преимущество рассмотрения примитивного оператора F перед рассмотрением примитивной функции Φ .

5. Групповые разложения для волновой функции и матрицы плотности

Прежде чем приступить к выводу групповых разложений для волновой функции и для матрицы плотности в N -электронной задаче, выведем сначала полезное операторное тождество.

Обозначим N произвольных одноэлектронных операторов (или одноэлектронных супероператоров¹) через P_1, P_2, \dots, P_N и примем, что 1 — единичный оператор в полном пространстве N -электронной системы, а $1(i)$ — единичный оператор в пространстве i -го электрона. В результате можно написать, что

$$\begin{aligned} 1 &= \prod_{i=1}^N 1(i) = \prod_{i=1}^N \{P_i(i) + [1(i) - P_i(i)]\} = \\ &= \prod_{i=1}^N P_i(i) + \sum_{n=1}^N [1(n) - P_n(n)] \prod_{i \neq n} P_i(i) + \\ &+ \sum_{n < m} [1(n) - P_n(n)] [1(m) - P_m(m)] \prod_{i \neq n, m} P_i(i) + \\ &+ \dots + \prod_{n=1}^N [1(n) - P_n(n)]. \end{aligned} \quad (29)$$

Введем специальные обозначения для N -электронных операторов

$$\begin{aligned} P(12 \dots N) &= \prod_{i=1}^N P_i(i), \\ P^{(n)}(12 \dots N) &= 1(n) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^N P_i(i), \\ P^{(nm)}(12 \dots N) &= 1(n) 1(m) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq n, m}}^N P_i(i). \end{aligned} \quad (30)$$

Тогда из приведенного соотношения (29) получаем операторное тождество

$$\begin{aligned} 1 &= P + \sum_{n=1}^N \{P^{(n)} - P\} + \sum_{\substack{n < m \\ i}}^N \{P^{(nm)} - P^{(n)} - P^{(m)} + P\} + \\ &+ \sum_{\substack{n < m < k \\ i}}^N \{P^{(nmk)} - P^{(nm)} - P^{(mk)} - P^{(kn)} + P^{(n)} + P^{(m)} + P^{(k)} - P\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Используя выведенное разложение единичного оператора 1 , можно просто получить известные групповые разложения для волновой

¹ Одноэлектронный супероператор — это функция, имеющая в качестве области определения и области значений операторную алгебру всех одноэлектронных операторов. Любой одноэлектронный супероператор p можно представить в виде $p[X] = \sum_i A_i X B_i$, где X пробегает все возможные одноэлектронные операторы и где A_i и B_i — тоже одноэлектронные операторы.

функции и матрицы плотности. При этом в качестве базисных операторов удобно взять операторы

$$P_i^2 = P_i, \quad (32)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$. Для примитивной функции Φ тогда получим групповое разложение

$$\Psi = A_N \{\Phi\}, \quad (33)$$

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{n=1}^N \{\Phi^{(n)} - \Phi_0\} + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \{\Phi^{(nm)} - \Phi^{(n)} - \Phi^{(m)} + \Phi_0\} + \dots, \quad (34)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= N! P \{\Psi\}, \\ \Phi^{(n)} &= N! P^{(n)} \{\Psi\}, \\ \Phi^{(n,m)} &= N! P^{(nm)} \{\Psi\}. \end{aligned} \quad (35)$$

...

Аналогично получим групповое разложение для матрицы плотности D , выбрав в качестве однозначных идемпотентные супероператоры p_i

$$p_i^2 = p_i, \quad (36)$$

а также определяя супероператоры p , $p^{(n)}$, $p^{(nm)}$ и т. д. согласно формулам (30). Примитивный оператор F для матрицы плотности D представим в виде

$$D = a_N \{F\}, \quad (37)$$

$$F = F_0 + \sum_{n=1}^N \{F^{(n)} - F_0\} + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \{F^{(nm)} - F^{(n)} - F^{(m)} + F_0\} + \dots, \quad (38)$$

где

$$\begin{aligned} F_0 &= (N!)^2 p \{D\}, \\ F^{(n)} &= (N!)^2 p^{(n)} \{D\}, \\ F^{(nm)} &= (N!)^2 p^{(nm)} \{D\}. \end{aligned} \quad (39)$$

...

6. Групповое разложение волновой функции

Наиболее простыми примерами групповых обычных разложений, о которых мы говорили в предыдущем разд. 5, являются разложения Бренига [9] (см. также [10а, б]), Кестера и Куммеля [11а, б], Синаноглу [7а, б, 12] и Провиденция [13а, б]. Эти разложения мы получим, если в качестве проекционных операторов

(32) возьмем проекционные операторы для одночастичных пространств

$$\text{Sp } P_i = 1, \quad (40)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$. Матрицы этих проекционных операторов имеют вид

$$P_i(x|x') = \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'), \quad (41)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$. Орбитали $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ мы будем называть *базисными орбиталями* групповых разложений. Введем интеграл перекрывания C и функций φ^n , φ^{nm} и т. д. в виде соотношений

$$C = \sqrt{N!} \int \Psi(1'2' \dots N') \prod_{i=1}^N \varphi_i^*(i) d\tau, \quad (42)$$

$$C \cdot \varphi^n(n) = \sqrt{N!} \int \Psi(1'2' \dots N') \delta(n-n') \prod_{i=1, i \neq n}^N \varphi_i^*(i) d\tau, \quad (43)$$

$$C \cdot \varphi^{nm}(nm) = \sqrt{N!} \int \Psi(1'2' \dots N') \delta(n-n') \times \\ \times \delta(m-m') \prod_{i=1, i \neq n, m}^N \varphi_i^*(i) d\tau. \quad (44)$$

Тогда функции Φ_0 , $\Phi^{(n)}$, $\Phi^{(nm)}$ и т. д. [см. формулы (35)] можно представить в виде

$$\Phi_0 = C \sqrt{N!} \prod_{i=1}^N \varphi_i(i), \quad (45)$$

$$\Phi^{(n)} = C \sqrt{N!} \varphi^n(n) \prod_{i=1, i \neq n}^N \varphi_i(i), \quad (46)$$

$$\Phi^{(nm)} = C \sqrt{N!} \varphi^{nm}(nm) \prod_{i=1, i \neq n, m}^N \varphi_i(i). \quad (47)$$

Подставляя выражения для этих функций в разложение (34), мы видим, что очень удобным оказывается введение групповых функций

$$u_i(1) = \varphi^i(1) - \varphi_i(1), \quad (48)$$

$$(1/\sqrt{2!}) u_{ij}(12) = \varphi^{ij}(12) - \varphi^i(1) \varphi_j(2) - \varphi_i(1) \varphi^j(2) + \varphi_i(1) \varphi_j(2) = \\ = \varphi^{ij}(12) - u_i(1) \varphi_j(2) - \varphi_i(1) u_j(2) - \varphi_i(1) \varphi_j(2). \quad (49)$$

...

Таким образом, мы получаем групповое разложение Синаноглу [7а, б, 12]

$$\Psi = C \sqrt{N!} A_N \left\{ \prod_{i=1}^N \varphi_i(i) + \sum_{n=1}^N u_n(n) \prod_{i=1, i \neq n}^N \varphi_i(i) + \right. \\ \left. + (1/\sqrt{2!}) \sum_{\substack{n < m \\ 1}}^N \sum_{m=1}^N u_{nm}(nm) \prod_{i=1, i \neq n, m}^N \varphi_i(i) + \dots + (1/\sqrt{N!}) u_{12\dots N} \right\}. \quad (50)$$

Следует подчеркнуть, что до сих пор нам не пришлось вводить никакие условия ортогональности. Из-за наличия оператора антисимметризации A_N совсем не обязательно выбирать базисные орбитали ортогональными

$$(\varphi_i | \varphi_j) = \delta_{ij}. \quad (51)$$

При таком выборе (51) все групповые функции будут удовлетворять условиям сильной ортогональности с орбиталями базисной системы [7]

$$\int u_i(1) \varphi_k^*(1) d(1) = 0, \\ \int u_{ij}(12) \varphi_k^*(1) d(1) = 0, \dots \quad (52)$$

для всех $i, j, k = 1, 2, \dots, N$.

Пользоваться групповым разложением для волновой функции неудобно, когда интеграл перекрывания C оказывается много меньшим единицы, с чем приходится сталкиваться в случае незаполненных оболочек или при наличии «почти вырождения». При этом нужно простые проекционные операторы (41) заменить операторами проектирования на соответствующие многомерные подпространства (см. [7а, б] и другие разделы этого тома по теории незаполненных оболочек).

Пример 3. Простейшим примером состояния с незаполненными оболочками является синглетное основное состояние молекулы H_2 при бесконечном разведении ядер $R = \infty$. Нормированная волновая функция имеет вид

$$\Psi(12) = \frac{1}{2} [a(1)b(2) + b(1)a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (53)$$

где a, b — пространственные орбитали, для которых

$$(a|a) = (b|b) = 1, \quad (a|b) = 0; \quad (54)$$

α, β — спинные функции. Интеграл перекрывания Ψ с оптимальным слэтеровским детерминантом равен $C = 1/2$ и является нежелательно малым. То обстоятельство, что одночастичная матрица

плотности γ для волновой функции Ψ имеет вид

$$\gamma(1|1') = \frac{1}{2} [a(1)a(1') + b(1)b(1')] [\alpha(1)\alpha(1') + \beta(1)\beta(1')], \quad (55)$$

и поэтому ее собственными значениями являются числа $1/2$, $1/2$, $1/2$ и $1/2$, убедительно указывает на необходимость использования проекционных операторов на двумерные подпространства. Так что формулу (41) нужно заменить на формулы

$$\begin{aligned} P_1(1|1') &= a(1)a(1') [\alpha(1)\alpha(1') + \beta(1)\beta(1')], \\ P_2(2|2') &= b(2)b(2') [\alpha(2)\alpha(2') + \beta(2)\beta(2')]. \end{aligned} \quad (56)$$

Отсюда в согласии с выражениями (35) для нулевой функции Φ_0 имеем

$$\begin{aligned} \Phi_0(12) &= 2! \iint P_1(1|1') P_2(2|2') \Psi(1'2') d(1') d(2') = \\ &= a(1)b(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \end{aligned} \quad (57)$$

Так как $\Psi = A_2 \{\Phi_0\}$, то интеграл перекрытия $C = (\Psi | A_2 \Phi_0)$ равен 1 и все групповые функции обращаются в нуль.

7. Групповое разложение для матрицы плотности

Очень многие физические состояния нельзя считать чистыми, и поэтому для их описания требуется вводить матрицу плотности. Групповое разложение матрицы плотности включает в себя как частный случай групповое разложение волновой функции чистого состояния, но является более общим. Для наших целей здесь достаточно рассмотреть только простейшее разложение, подобное разложению, предложенному Синаноглу для волновой функции (50). Это разложение получается с использованием проекционных операторов (41), которые можно также представить в эквивалентной форме

$$P_i \chi(x) = (\varphi_i | \chi) \varphi_i(x), \quad (58)$$

где $\chi(x)$ — любая одноэлектронная функция. Аналогично для супероператоров имеем

$$p_i \{X\} = (\mu_i | X) \cdot \mu_i, \quad (59)$$

где X — любой одноэлектронный оператор; μ_i — некоторый эрмитов одноэлектронный оператор; скалярное произведение составляется по фробениусовской шпуровой метрике

$$(A | B) = \text{Sp} \{A^+ B\}. \quad (60)$$

Конечно, проекционные операторы (59) имеют очень специальный вид; однако мы ограничиваем себя рассмотрением только таких

операторов, ибо в этом случае все ясно и понятно. Вывод группового разложения полностью аналогичен тому, что описан в предыдущем разд. 6. В качестве базисных мы берем N нормированных одноэлектронных операторов $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$

$$\|\mu_i\|^2 = (\mu_i | \mu_i) = \text{Sp } \mu_i^2 = 1 \quad (i = 1, \dots, N), \quad (61)$$

так что

$$p_i^2 = p_i \quad (i = 1, \dots, N). \quad (62)$$

Аналогично формулам (42) — (44) вводим обозначения

$$C^2 = N! \text{ Sp } \{D(12\dots N) \prod_{i=1}^N \mu_i(i)\}, \quad (63)$$

$$C^2 \cdot \mu^n(n) = N! \text{ Sp}_{(n)} \{D(12\dots N) \prod_{i=1, i \neq n}^N \mu_i(i)\}, \quad (64)$$

$$C^2 \cdot \mu^{nm}(nm) = N! \text{ Sp}_{(nm)} \{D(12\dots N) \prod_{i=1, i \neq n, m}^N \mu_i(i)\}; \quad (65)$$

причем выбираем такое определение для перекрывания C , чтобы в простейшем случае, когда матрица плотности сводится к волновой функции [см. ниже формулу (80)], перекрывание просто определялось интегралом перекрывания (43). С использованием формул (39) мы получаем далее соотношения, эквивалентные (45) — (47):

$$F_0 = C^2 \cdot N! \prod_{i=1}^N \mu_i(i), \quad (66)$$

$$F^n = C^2 \cdot N! \mu^n(n) \prod_{i=1, i \neq n}^N \mu_i(i), \quad (67)$$

$$F^{(nm)} = C^2 \cdot N! \mu^{nm}(nm) \prod_{i=1, i \neq n, m}^N \mu_i(i). \quad (68)$$

...

Теперь по аналогии с формулами (48), (49) определим групповые операторы

$$M_i(1) = \mu^i(1) - \mu_i(1), \quad (69)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} M_{ij}(12) &= \mu^{ij}(12) - \mu^i(1) \mu_j(2) - \mu_i(1) \mu^j(2) + \mu_i(1) \mu_j(2) = \\ &= \mu^{ij}(12) - M_i(1) \mu_j(2) - \mu_i(1) M_j(2) - \mu_i(1) \mu_j(2). \end{aligned} \quad (70)$$

...

Окончательно получаем следующее точное конечное групповое разложение матрицы плотности в базисе $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$:

$$D = C^2 N! a_N \left\{ \prod_{i=1}^N \mu_i(i) + \sum_{n=1}^N M_n(n) \prod_{i=1, i \neq n}^N \mu_i(i) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{n < m \\ 1}}^N \sum_{nm} M_{nm}(nm) \prod_{i=1, i \neq n, m}^N \mu_i(i) + \dots + \frac{1}{N!} M_{12\dots N} \right\}. \quad (71)$$

В случае чистых состояний имеют место соотношения

$$A_2 \{ \varphi(1) \varphi(2) \} = 0, \quad (72)$$

которые несправедливы в случае смешанных состояний

$$a_2 \{ \mu(1) \mu(2) \} \neq 0. \quad (73)$$

По этой причине наложение требования антисимметрии не ведет к выбору ортонормированного базиса. Тем не менее, конечно, можно в разложении (71) взять ортонормированный базис

$$(\mu_i | \mu_j) = \text{Sp} \{ \mu_i \mu_j \} = \delta_{ij}, \quad (74)$$

который означает, что мы рассматриваем неперекрывающиеся проекционные операторы

$$p_i p_j = \delta_{ij} p_i. \quad (75)$$

Более того, в групповом разложении (71) можно потребовать, чтобы сами операторы μ_i были неперекрывающимися

$$\mu_i \mu_j = 0 \quad (\text{для всех } i \neq j); \quad (76)$$

это означает, что спектральные представления операторов μ_i имеют вид

$$\mu_i(x|x') = \sum_n \varphi_{in}(x) \varphi_{in}^*(x'), \quad (77)$$

причем все входящие сюда орбитали ортонормированные

$$(\varphi_{in} | \varphi_{jm}) = \delta_{ij} \delta_{nm}. \quad (78)$$

Только при этих ограничительных условиях, налагаемых на μ_i , мы получаем возможность вывести условия сильной ортогональности

$$\text{Sp}_1 \{ M_i(1) \mu_k(1) \} = 0; \\ \text{Sp}_2 \{ M_{ij}(12) \mu_k(1) \} = 0. \quad (79)$$

Чтобы получить групповое разложение волновой функции (50), необходимо ввести еще более серьезные ограничения и потребовать, чтобы проекционные операторы (77) были бы обязательно

одномерными, т. е.

$$\mu_i(x|x') = \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'). \quad (80)$$

Таким образом, групповое разложение (71) очень общее, и даже его ограниченная форма (76) дает полезное обобщение группового разложения волновой функции, которое позволяет рассматривать случаи незаполненных оболочек.

Пример 4. Рассмотрим снова молекулу H_2 при бесконечном разведении ядер $R = \infty$. В противоположность примеру 3, когда молекула находилась в чистом состоянии, теперь рассмотрим ее находящейся в смешанном состоянии, как в примере 2. Матрица D дается выражением

$$D(12) = 2! a_2 [\mu_1(1) \mu_2(2)], \quad (81)$$

или, в более явном виде,

$$D(12|1'2') = \frac{1}{2} [\mu_1(1|1') \mu_2(2|2') - \mu_1(2|1') \mu_2(1|2') - \\ - \mu_1(1|2') \mu_2(2|1') + \mu_1(2|2') \mu_2(1|1')], \quad (82)$$

где

$$\mu_1(1|1') = \frac{1}{2} a(1) a(1') [\alpha(1) \alpha(1') + \beta(1) \beta(1')], \\ \mu_2(2|2') = \frac{1}{2} b(2) b(2') [\alpha(2) \alpha(2') + \beta(2) \beta(2')]. \quad (83)$$

Соответствующая одночастичная матрица плотности имеет вид

$$\gamma(1|1') = 2 \int D(12|1'2) d(2) = \\ = \frac{1}{2} [a(1) a(1') + b(1) b(1')] [\alpha(1) \alpha(1') + \beta(1) \beta(1')]; \quad (84)$$

эта последняя матрица в точности равна получаемой из волновой функции Ψ в примере 3, несмотря на то, что в рассматриваемом случае величина $\Psi(12) \Psi(1'2')$ очень сильно отличается от $D(12|1'2')$.

8. Модели независимых частиц и соответствующие корреляционные теории

Многие представления квантовой химии связаны с моделями независимых частиц. Как это очень легко видеть из спектрального представления одночастичной функции Грина (см., например, [14]), соответствующую модель независимых частиц мы всегда имеем даже в случае системы частиц с очень большим взаимодействием. Голые частицы «одеваются» в эффекты самосогласованного поля, и во многих случаях оказывается, что взаимодействие между «одетыми» частицами (квазичастицами) очень мало; так что модель

невзаимодействующих квазичастиц почти всегда может быть взята в качестве хорошего приближения.

Очень важно уметь связывать любую модель невзаимодействующих частиц с точной теорией; для этого ту или иную модель независимых частиц мы возьмем в качестве обычного нулевого члена точных групповых разложений волновой функции или матрицы плотности, типа описанных в разд. 5—7 (стр. 54—62). Согласно выражению (50), имеем

$$\Psi_0 = \sqrt{N!} A_N \{\varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)\}, \quad (85)$$

или в более общем случае согласно формуле (71) —

$$D_0 = N! a_N \{\mu_1(1) \mu_2(2) \dots \mu_N(N)\}; \quad (86)$$

последняя формула с матрицей плотности представляет обобщенную модель невзаимодействующих частиц.

Эффекты, не описываемые в модели независимых частиц (характеризуемой волновой функцией Ψ_0 или матрицей плотности D_0), называют *корреляционными эффектами*. При таком определении корреляционных эффектов всегда надо указывать, идет ли речь о волновой функции или о матрице плотности, а также отмечать, какого рода базисные величины выбраны за основу для отсчета корреляционной энергии¹. Так, нестационарная корреляция [7а, б], возникающая в подходе, использующем волновую функцию (85), может быть включена в основное приближение (86) в более общем подходе, использующем матрицу плотности, и кроме того, даже в подходе, использующем волновую функцию более общего вида (см. [7а, б] и другие разделы этого тома).

Остановимся теперь на формулировке качественного критерия, характеризующего ту или иную модель невзаимодействующих частиц в достаточно разумном приближении. В литературе обсуждается по крайней мере три подобных критерия [15]:

- 1) критерий лучшего приближения к энергии;
- 2) критерий лучшего приближения к волновой функции или матрице плотности [9, 10];
- 3) критерий обращения в нуль одночастичных групповых функций [9, 10а, б].

Энергетический критерий (1) имеет то важное преимущество, что его легко связать с широко проводящимися в настоящее время численными расчетами по определению волновых функций и матрицы плотности.

Критерий (3) обращения в нуль одночастичных групповых функций означает, что в групповых разложениях (50) и (71) соот-

¹ Обычную корреляционную энергию мы здесь будем называть «хартер-фоковской корреляционной энергией в подходе, использующем волновую функцию».

ветственно отсутствуют члены

$$u_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (87)$$

$$M_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (88)$$

По многим чисто теоретическим соображениям критерий (3) очень удобен, так как он имеет непосредственное отношение к теории одночастичной функции Грина и массового оператора.

Условия (87), (88) не определяют базис однозначно, так что нужно к ним добавлять какие-то дополнительные условия.

Соотношения (87), (88) являются необходимыми условиями того, чтобы приближение для волновой функции или для матрицы плотности было бы оптимальным с точки зрения метода наименьших квадратов. Известно, однако, что аппроксимация для волновой функции, хорошая в смысле метода наименьших квадратов, не является обязательно хорошей для средних значений других величин [16].

Мы будем использовать критерий (2) в качестве удобного математического критерия, дополняющего критерий (3).

Итак, работая с волновыми функциями, мы накладываем на выбор модели независимых частиц условие минимума для следующего выражения:

$$\| \Psi - \Psi_0 \|^2 = \int |\Psi - \Psi_0|^2 d\tau; \quad (89)$$

в более общем подходе, с использованием матриц плотности, мы ставим условие минимума для следующего выражения:

$$\| D - D_0 \|^2 = \text{Sp} [(D - D_0)^2], \quad (90)$$

где пробные функции Ψ_0 и операторы D_0 определяются выражениями (85) и (86). При этом мы не накладываем никаких условий ортогональности или нормировки на орбитали φ_i и одноэлектронные операторы μ_i .

Возникающая в соответствии с условиями (89), (90) полилинейная задача хорошо известна [17]: «Минимум ошибки $\| f - v_1 v_2 \dots v_N \|$ для данного f обеспечивается равенством $v_i = u_i$, где u_i — шмидтовские функции ядра f , соответствующие наибольшему собственному значению

$$(f | \prod_{h=1, h \neq i}^N u_h)_i = \kappa u_i(i), \quad (91)$$

причем полная нормировка выбирается согласно условию

$$\| u_1 u_2 \dots u_N \|^2 = \kappa^{\frac{N}{N-1}}. \quad (92)$$

Минимальная ошибка равна $(\|f\|^2 - \kappa^{\frac{N}{N-1}})^2 \dots$. Таким образом, в подходе, использующем волновые функции, нужными орбиталями являются такие, для которых выполняются соотношения

$$C\varphi_i(i) = \sqrt{N!} (\Psi | \prod_{k=1, k \neq i}^N \varphi_k)_{(i)} \quad (93)$$

при максимальном возможном значении C . В силу антисимметрии волновой функции эти орбитали автоматически ортогональны, и, кроме того, их можно нормировать:

$$(\varphi_i | \varphi_j) = \delta_{ij}. \quad (94)$$

Величина C в точности оказывается равной значению интеграла перекрывания волновой функции Ψ со слэтеровским детерминантом, построенным на орбиталях $\varphi_1, \dots, \varphi_N$:

$$C = (\Psi | \sqrt{N!} A_N[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N]). \quad (95)$$

Построенный описанным образом оптимальный слэтеровский детерминант мы будем называть брукнеровским детерминантом для данной волновой функции. Нормированный брукнеровский детерминант полностью характеризуется своим свойством максимального перекрывания с нормированной волновой функцией. N ортонормированных орбиталей, на которых строится брукнеровский детерминант, называются брукнеровскими орбиталями¹; конечно, последние определены только с точностью до унитарного преобразования. Из формул (43), (48) и (93) сразу следует, что для любых брукнеровских орбиталей

$$\varphi_i = \varphi^i \quad \text{и} \quad u_i = 0. \quad (96)$$

Следовательно, групповое разложение для волновой функции, в котором в качестве базисных выбираются брукнеровские орбитали, характеризуется обращающимися в нуль одночастичными групповыми функциями. Как это установили Синаноглу и Туан [22], в случае заполненных оболочек не должно быть сильного различия между хартри-фоковскими и брукнеровскими орбиталями. Теорема Шмидта — Големба может быть использована также в подходе, оперирующем с матрицами плотности. Наилучшие одноэлектронные операторы μ_i получаются из соотношений

$$C\mu_i(i) = N! \text{Sp}_{(i)} \{ D \cdot \prod_{k=1, k \neq i}^N \mu_k \} \quad (97)$$

¹ Связь брукнеровской теории с теорией орбиталей обсуждается в работах [18—21].

при максимальном значении C . Из (64) и (69) получаем далее

$$\mu_i = \mu^i \quad \text{и} \quad M_i = 0. \quad (98)$$

Опять одночастичные функции обращаются в нуль. В противоположность подходу, использующему волновые функции, в рассматриваемом подходе из условия антисимметрии (26) не следует, что оптимальные одночастичные операторы μ_i должны быть обязательно ортогональными.

9. Связное групповое разложение для волновой функции

Хотя мы получили совершенно точные групповые разложения, наша основная цель — найти приближенный эффективный метод. При этом критерий сепарабельности можно взять в качестве основного эвристического принципа: конечно, любая физически разумная аппроксимация обязательно должна удовлетворять условию, чтобы в ней на каждом этапе четко прослеживались разделенные не взаимодействующие системы. Поясним это на примере группового разложения (50) урселловского типа. По чисто теоретическим соображениям, а также ввиду достигаемой особой простоты рассмотрений возьмем в качестве нулевого приближения брукнеровский детерминант. Таким образом, ортогональные групповые функции равны нулю [см. формулы (96)]. Если взять парную аппроксимацию

$$\Psi \approx C \sqrt{N!} A_N \left\{ \prod_{i=1}^N \varphi_i(i) + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\substack{n < m \\ 1}}^N \sum_{\substack{1}}^N u_{nm}(nm) \prod_{i=1, i \neq n, m}^N \varphi_i(i) \right\}, \quad (99)$$

то нетрудно видеть, что она не удовлетворяет критерию сепарабельности. Действительно, рассмотрим следующий пример.

Пример 5. Когда две молекулы H_2 с волновыми функциями

$$\begin{aligned} \Psi_A(12) &= C_A \sqrt{2} A_2 \left\{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) + \frac{1}{\sqrt{2}} u_{12}(12) \right\}, \\ \Psi_B(34) &= C_B \sqrt{2} A_2 \left\{ \varphi_3(3) \varphi_4(4) + \frac{1}{\sqrt{2}} u_{34}(34) \right\} \end{aligned} \quad (100)$$

достаточно разделены, т. е. взаимодействия между ними нет, волновая функция объединенной системы дается следующей формулой

$$\begin{aligned} \Psi_{(1234)} &= C_A C_B \sqrt{4!} A_4 \left\{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \varphi_3(3) \varphi_4(4) + \right. \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1) \varphi_2(2) u_{34}(34) + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3(3) \varphi_4(4) u_{12}(12) + \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{4!}} u_{1234}(1234) \right\}. \end{aligned} \quad (101)$$

Мы видим, что даже формальная композиция двух не взаимодействующих систем ведет к появлению новых групп, которые не имеют никакого физического смысла; в нашем примере это четвертая группа $u_{1234} (1234) = \sqrt{6} u_{12} (12) u_{34} (34)$. Группа $u_{12} u_{34}$ называется *несвязной группой*, так как физически система (12) никак не связана с системой (34).

На основе выражения вида (99) невозможно построить внутренне согласованное групповое разложение; включение любой тривиальной композиции несвязных систем приводит к улучшению начальной аппроксимации. Чтобы получить внутренне согласованное групповое разложение примитивной функции, в разложение нужно включить все несвязные группы такого рода [23]. Так, например, в базисе брукнеровских орбиталей с учетом всех несвязных групп из парных функций v_{ij} следует взять следующую парную аппроксимацию

$$\Psi \approx C \sqrt{N!} A_N \left\{ \prod_{n=1}^N \varphi_n(n) + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i < j} \sum_{i=1}^N v_{ij}(ij) \prod_{n=1, n \neq i, j}^N \varphi_n(n) + \right. \\ \left. + \frac{1}{(\sqrt{2})^2} \sum_{i < j} \sum_{i \neq h, l} \sum_{h < l} \sum_{j \neq h, l} v_{ij}(ij) v_{hl}(hl) \prod_{n=1, n \neq i, j, h, l}^N \varphi_n(n) + \dots \right\}. \quad (102)$$

Необходимо проводить четкое различие между несвязными группами, которые не представляют реальные взаимодействия высокого порядка, и между *неприводимыми групповыми функциями*, которые нельзя свести к несвязным группам. Так, например, в выражении парного приближения (102) имеется четвертая группа $u_{1234} = 6v_{12}v_{34}$ [ср. выражение (50)], которая не представляет реальной четырехчастичной корреляции, а просто является произведением двух независимых парных корреляций.

Истинным парным разложением является как раз разложение (102), а не (99). Приближенные волновые функции, таким образом, обязательно должны содержать несвязные группы.

В терминах алгебры Ли всегда можно переформулировать любую квантовомеханическую проблему так, чтобы в явном виде рассматривать только связанные группы [4а-и]. Такой подход приводит к групповому разложению экспоненциального типа, в котором эффект несвязных групп учитывается лишь неявно. Так, вместо того, чтобы изучать разложение для самой примитивной функции Φ , можно попытаться разложить логарифм этой функции

$$\Psi = A_N \{\Phi\}, \quad \Omega = \ln \Phi. \quad (103)$$

Пример 6. Задачу из примера 5 сформулируем по-новому:

$$\begin{aligned}\Psi_A(12) &= C_A \sqrt{2} A_2 e^{\Omega_A^{(0)} + \Omega_A^{(2)}}, \\ \Psi_B(34) &= C_B \sqrt{2} A_2 e^{\Omega_B^{(0)} + \Omega_B^{(2)}},\end{aligned}\quad (104)$$

где

$$\begin{aligned}\Omega_A^{(0)}(12) &= \ln [\varphi_1(1) \varphi_2(2)], \quad \Omega_B^{(0)}(34) = \ln [\varphi_3(3) \varphi_4(4)], \\ \Omega_A^{(2)}(12) &= \ln [1 + u_{12}(12)/\sqrt{2} \varphi_1(1) \varphi_2(2)], \\ \Omega_B^{(2)}(34) &= \ln [1 + u_{34}(34)/\sqrt{2} \varphi_3(3) \varphi_4(4)].\end{aligned}\quad (105)$$

Следовательно, для полной системы

$$\begin{aligned}\Psi(1234) &= C_A C_B \sqrt{4!} A_4 e^{\Omega(1234)}, \\ \Omega(1234) &= \Omega_A^{(0)}(12) + \Omega_B^{(0)}(34) + \Omega_A^{(2)}(12) + \Omega_B^{(2)}(34).\end{aligned}\quad (106)$$

Мы получаем простой пример процедуры перехода к связным группам. Хотя сама примитивная функция Φ содержит несвязные группы, ее логарифм Ω содержит только связные группы.

Рассмотрение связного группового разложения логарифма примитивной функции требует сложного математического формализма; при этом предпочтительным перед остальными оказывается формализм вторичного квантования (см. стр. 69). Определим оператор S для связного группового разложения¹ как

$$\Psi = e^{[S]} \Phi_0, \quad (107)$$

где Φ_0 — базисный детерминант (45). Обозначим посредством a_i оператор уничтожения и a_i^\dagger — оператор порождения электронов в состоянии с орбиталью φ_i , так что

$$\varphi_i = a_i^\dagger |0\rangle, \quad (108)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$. Через b_i^\dagger , b_{ij}^\dagger , b_{ijk}^\dagger и т. д. обозначим операторы порождения, связанные с неприводимыми групповыми функциями v_i , v_{ij} , v_{ijk} и т. д., так что

$$v_i = b_i^\dagger |0\rangle, \quad v_{ij} = b_{ij}^\dagger |0\rangle, \quad v_{ijk} = b_{ijk}^\dagger |0\rangle. \quad (109)$$

Тогда конечное разложение по связным группам оператора S примет вид

$$S = \sum_{i=1}^N b_i^\dagger a_i + \sum_{i < j}^N \sum_1 b_{ij}^\dagger a_i a_j + \dots + b_{12\dots N}^\dagger a_1 a_2 \dots a_N, \quad (110)$$

¹ Функция от оператора может быть определена своим разложением. Например, имеем $\exp(S) = 1 + S + \frac{S^2}{2!} + \dots$. Подробности см. в учебниках по операторной алгебре [24].

и поэтому

$$\Psi = C \exp \left\{ \sum_{i=1}^N b_i^\dagger a_i + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}}^N b_{ij}^\dagger a_i a_j + \dots \right\} a_N^\dagger \dots a_2^\dagger a_1^\dagger |0\rangle. \quad (111)$$

В заключение отметим, что существует большое число эффективных методов оценки оператора $\exp(S)$ либо посредством конечного разложения в представлении вторичного квантования [см. формулу (153)], либо с помощью операторного уравнения для $\exp(S)A \exp(-S)$ в терминах алгебры Ли.

10. Приложение. Использование формализма вторичного квантования в квантовой химии

Введение

Формализм операторов порождения и уничтожения оказывает наиболее удобной методикой при изучении различных математических проблем квантовой химии. Этот формализм известен обычно под названием «метода вторичного квантования», хотя такое название и не совсем удачно, потому что рассматриваемый метод — не что иное, как еще одна эквивалентная формулировка стандартной квантовой механики; антикоммутационные перестановочные соотношения, которым удовлетворяют операторы порождения и уничтожения, не имеют ничего общего с каким-либо квантованием [25].

В квантовой химии мы интересуемся поведением N -электронной системы; метод вторичного квантования в приложении к этой системе имеет по сравнению с другими методами то важное преимущество, что в нем автоматически учитывается свойство антисимметрии волновой функции, т. е. принцип Паули; тем самым удается избежать утомительных вычислений с детерминантами и операторами антисимметризации.

Операторы порождения и уничтожения для орбиталей

Рассмотрим произвольную бесконечную полную ортонормированную систему одночастичных функций (спин-орбиталей) $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$ и т. д. Имеем

$$(\varphi_i | \varphi_j) = \delta_{ij} \text{ (ортонормированность)}, \quad (112)$$

$$\sum_{(n)} \varphi_n^*(x) \varphi_n(x') = \delta(x - x') \text{ (полнота)}. \quad (113)$$

Здесь $x = (q, s)$ — координаты отдельного электрона, q — характеризует положение электрона в пространстве, s — спиновая координата; под δ мы понимаем обобщенный символ Дирака —

Кroneкера

$$\delta(x - x') = \delta(q - q') \delta(ss'). \quad (114)$$

Вместо x_1 будем просто писать 1. Так, вместо

$$\sum \varphi_n^*(x_1) \varphi_n(x'_1) = \delta(x_1 - x'_1) \quad (115)$$

мы будем писать

$$\sum \varphi_n^*(1) \varphi_n(1') = \delta(1 - 1'). \quad (116)$$

Рассмотрим теперь нормированный слэтеровский детерминант, построенный из N орбиталей $\varphi_k, \varphi_l, \dots, \varphi_p$; для него имеем

$$\Phi_N(kl \dots p) = \sqrt{N!} A_N \{ \varphi_k(1) \varphi_l(2) \dots \varphi_p(N) \}; \quad (117)$$

причем из антисимметрии детерминанта следует, что

$$\Phi_N(lk \dots p) = -\Phi_N(kl \dots p), \quad (118)$$

$$\Phi_N(kk \dots p) = 0. \quad (119)$$

Рассмотрим далее операторы порождения a_k^+ , которые при действии на N -электронные детерминанты переводят их в $(N+1)$ -электронные детерминанты, а также рассмотрим операторы уничтожения a_r , которые, наоборот, при действии на $(N+1)$ -электронные детерминанты переводят их в N -электронные детерминанты. Более того, по определению

$$a_r^+ \Phi_N(kl \dots p) = \Phi_{N+1}(kl \dots pr), \quad (120)$$

$$a_r \Phi_{N+1}(kl \dots pr) = \Phi_{N+1}(kl \dots p),$$

$$a_r \Phi_{N+1}(kl \dots ps) = 0 \text{ при } r \neq s, k, l, \dots, p. \quad (121)$$

Основываясь на этих определениях и на том, что любая антисимметричная функция может быть представлена в виде линейной комбинации слэтеровских детерминантов, получаем операторные соотношения

$$\begin{aligned} a_k a_m + a_m a_k &= 0, \\ a_k^+ a_m^+ + a_m^+ a_k^+ &= 0, \\ a_k a_m^+ + a_m^+ a_k &= \delta_{km}. \end{aligned} \quad (122)$$

Известная формулировка принципа Паули о том, что одно состояние, скажем, состояние k , не может быть занято двумя и более электронами, теперь выражается в утверждении, что $a_k^+ a_k^+ = 0$.

Приведенные до сих пор соотношения пригодны для любого числа электронов N ($N = 1, 2, 3, \dots$); кроме того, целесообразно рассмотреть состояние вообще без электронов — «вакуумное» состояние $|0\rangle$. Так что состояние $a_k^+ |0\rangle$ является одноэлектронным состоянием с волновой функцией

$$\varphi_k = a_k^+ |0\rangle; \quad (123)$$

при действии на φ_k оператором a_k опять получаем исходное вакуумное состояние

$$a_k \varphi_k = |0\rangle. \quad (124)$$

Произвольный слэтеровский детерминант теперь можно представить в виде

$$a_p^+ \dots a_l^+ a_k^+ |0\rangle = \sqrt{N!} A_N \{\varphi_k(1) \varphi_l(2) \dots \varphi_p(N)\}. \quad (125)$$

Полевые операторы $a(x)$ и $a^+(x)$

Операторы a_k , a_k^+ для орбиталей предполагают использование определенного представления, что не всегда желательно. Построим, однако, полевые операторы

$$a(x) = \sum_{(n)} a_n \varphi_n(x), \quad (126)$$

$$a^+(x) = \sum_{(n)} a_n^+ \varphi_n^*(x). \quad (127)$$

Эти операторы уже не связаны с каким-либо представлением. Из формул (112), (113) и (122) сразу следует, что

$$\begin{aligned} a(x) a(y) + a(y) a(x) &= 0, \\ a^+(x) a^+(y) + a^+(y) a^+(x) &= 0, \\ a(x) a^+(y) + a^+(y) a(x) &= \delta(x-y). \end{aligned} \quad (128)$$

Формулы, обратные выражениям (126) и (127), имеют вид

$$a_n = \int d(x) \varphi_n^*(x) a(x), \quad (129)$$

$$a_n^+ = \int d(x) \varphi_n(x) a^+(x). \quad (130)$$

*Операторы порождения и уничтожения
для электронных пар*

Мы ввели операторы порождения и уничтожения a_i и a_i^+ для отдельных орбиталей; теперь введем соответствующие операторы порождения и уничтожения для антисимметричных двухэлектронных парных функций $g(12)$

$$b_\alpha^+ |0\rangle = g_\alpha, \quad b_\alpha g_\alpha = |0\rangle. \quad (131)$$

Двухэлектронные функции $g_\alpha(12)$ можно разложить в орбитальном базисе $\varphi_i = a_i^+ |0\rangle$

$$\begin{aligned} g_\alpha(12) &= \sqrt{2} \sum_{i,j} c_\alpha^{ij} \varphi_i(1) \varphi_j(2) = \sum_{i,j} c_\alpha^{ij} \sqrt{2} A_2 \{\varphi_i(1) \varphi_j(2)\} = \\ &= \sum_{i,j} c_\alpha^{ij} a_j^+ a_i^+ |0\rangle \quad (c_\alpha^{ij} = -c_\alpha^{ji}). \end{aligned} \quad (132)$$

Отсюда с использованием выражения (130) получаем

$$b_{\alpha}^{\dagger} = \sum_{i,j} c_{\alpha}^{ij} a_j^{\dagger} a_i^{\dagger} = (1/\sqrt{2}) \int d(x) \int d(y) g_{\alpha}(xy) a^{\dagger}(y) a^{\dagger}(x). \quad (133)$$

Квадраты операторов орбиталей $a_h^{\dagger} a_h^{\dagger}$ тождественно равны нулю; квадраты операторов пар электронов $b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha}^{\dagger}$ не равны нулю

$$\begin{aligned} b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha}^{\dagger} |0\rangle &= \sum_{ij} \sum_{nm} c_{\alpha}^{ij} c_{\alpha}^{nm} a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} a_j^{\dagger} a_i^{\dagger} |0\rangle = \\ &= \sqrt{4!} A_4 \left\{ \sum_{ij} \sum_{nm} c^{ij} c^{nm} \varphi_i \varphi_j \varphi_n \varphi_m \right\} = \\ &= \sqrt{6} A_4 \{g(12)g(34)\}. \end{aligned} \quad (134)$$

Представление операторов в формализме вторичного квантования

Рассмотрим одноэлектронный оператор A , который в произвольном ортонормированном базисе φ_k записывается в виде

$$A\varphi_i = \sum_k (\varphi_k | A | \varphi_i) \varphi_k, \quad (135)$$

и допустим, что a_i и a_i^{\dagger} — соответствующие операторы уничтожения и порождения для орбиталей φ_i . Так как $a_h^{\dagger} a_i \varphi_i = \varphi_h$, то

$$A\varphi_i = \sum_k (\varphi_k | A | \varphi_i) a_k^{\dagger} a_i \varphi_i \quad (136)$$

и, следовательно,

$$A = \sum_i \sum_k (\varphi_k | A | \varphi_i) a_k^{\dagger} a_i;$$

тогда, принимая во внимание условие полноты (113) и формулы (129) и (130), получаем

$$\begin{aligned} A &= \int d(x) \int d(x') \sum_i \sum_k (\varphi_k | A | \varphi_i) \varphi_k(x) \varphi_i^*(x') a^{\dagger}(x) a(x') = \\ &= \int d(x) \int d(x') A(x|x') a^{\dagger}(x) a(x'), \end{aligned} \quad (137)$$

где $A(x|x')$ — соответствующее интегральное ядро оператора A , т. е. по определению

$$Af(x) \equiv \int A(x|x') f(x') d(x'). \quad (138)$$

По аналогии с одноэлектронным оператором A можно рассмотреть и двухэлектронный оператор A . Результаты следующие.

Если A — одноэлектронный оператор с матричными элементами $(k | A | i)$ и интегральным ядром $A(x | x')$, т. е.

$$\begin{aligned}(k | A | i) &= \int d(x) \varphi_k^*(x) A \varphi_i(x), \\ A f(x) &= \int d(x') A(x | x') f(x'),\end{aligned}\tag{139}$$

то в представлении вторичного квантования

$$A = \sum_{i, k} (k | A | i) a_k^* a_i,\tag{140}$$

$$A = \int d(x) \int d(x') A(x | x') a^+(x) a(x').$$

Если A — двухэлектронный оператор с матричными элементами $(nm | A | ik)$ и интегральным ядром $A(x_1 x_2 | x'_1 x'_2)$, т. е.

$$(nm | A | ik) = \int d(x_1) \int d(x_2) \varphi_n^*(x_1) \varphi_m^*(x_2) A \varphi_i(x_1) \varphi_k(x_2),\tag{141}$$

$$A f(x_1 x_2) = \int d(x'_1) \int d(x'_2) A(x_1 x_2 | x'_1 x'_2) f(x'_1 x'_2),$$

то в представлении вторичного квантования

$$A = \frac{1}{2} \sum_{nmik} (nm | A | ik) a_n^+ a_m^+ a_k a_i,\tag{142}$$

$$\begin{aligned}A &= \frac{1}{2} \int d(x_1) \int d(x_2) \int d(x'_1) \int d(x'_2) a^+(x_1) a^+(x_2) a(x'_2) a(x'_1) \times \\ &\quad \times A(x_1 x_2 | x'_1 x'_2).\end{aligned}$$

*Разложение по связным группам
в формализме вторичного квантования*

Возьмем N ортонормированных орбиталей $\varphi_i = a_i^+ | 0 \rangle$ (где $i = 1, 2, \dots, N$) в качестве базисных орбиталей для группового разложения волновой функции, а также рассмотрим проекционный оператор $P = P^2$ на это выделенное N -мерное подпространство

$$P = \int \int P(x | x') a^+(x') a(x') d(x'),\tag{143}$$

где

$$P(x | x') = \sum_{n=1}^N \varphi_n(x) \varphi_n^*(x').\tag{144}$$

Рассмотрим неприводимые групповые функции v_i , v_{ij} и соответствующие им операторы b_i^+ , b_{ij}^+ и т. д.

$$v_i = b_i^+ |0\rangle, \quad v_{ij} = b_{ij}^+ |0\rangle. \quad (145)$$

В соответствии с формулами (130) и (133) для этих операторов имеем

$$b_i^+ = \int v_i(x) a^+(x) d(x), \quad (146)$$

$$b_{ij}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \int v_{ij}(x_1 x_2) a^+(x_2) a^+(x_1) d(x_1) d(x_2).$$

Групповые функции v_i , v_{ij} , ... орбитально-ортогональны к базисным орбиталим c ; поэтому соотношениям (146) можно также придать вид

$$b_i^+ = \int v_i(x) c^+(x) d(x), \quad (147)$$

$$b_{ij}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \int v_{ij}(x_1 x_2) c^+(x_2) c^+(x_1) d(x_1) d(x_2),$$

где

$$c(x) = a(x) - \int P(x|x') a(x') d(x').$$

Операторы орбиталей a_1^+ , a_2^+ , ..., a_N^+ коммутируют со всеми операторами c , c^+ , а следовательно, со всеми операторами b_i^+ , b_{ij}^+ , ...

$$[a_n, b_i^+] = [a_n, b_{ij}^+] = \dots = 0, \quad (148)$$

где $n = 1, 2, \dots, N$ и, следовательно,

$$[b_i^+ a_i, b_{rs}^+ a_r a_s] = \dots = 0. \quad (149)$$

Вследствие приведенных коммутационных соотношений экспоненциальный оператор $\exp(S)$, где

$$S = \sum_{i=1}^N b_i^+ a_i + \sum_{i < j}^N \sum_{1}^N b_{ij}^+ a_i a_j + \dots + b_{12\dots N}^+ a_1 a_2 \dots a_N, \quad (150)$$

можно записать в форме

$$\exp(S) = \left\{ \prod_{i=1}^N \exp(b_i^+ a_i) \right\} \left\{ \prod_{i < j}^N \prod_1^N \exp(b_{ij}^+ a_i a_j) \right\} \dots \\ \dots \exp(b_{12\dots N}^+ a_1 a_2 \dots a_N). \quad (151)$$

Ввиду того что $a_i a_j = 0$, разложение экспоненты в ряд Тейлора обрывается уже на втором члене, и мы имеем

$$\exp(b_i^\dagger a_i) = 1 + b_i^\dagger a_i, \quad (152)$$

$$\exp(b_{ij}^\dagger a_i a_j) = 1 + b_{ij}^\dagger a_i a_j.$$

Итак, оператор e^S определяется выражением

$$\begin{aligned} \exp(S) &= \left\{ \prod_{i=1}^N (1 + b_i^\dagger a_i) \right\} \left\{ \prod_{i < j}^N \prod_1 (1 + b_{ij}^\dagger a_i a_j) \right\} \dots \\ &\dots \{1 + b_{12\dots N}^\dagger a_1 a_2 \dots a_N\}, \end{aligned} \quad (153)$$

или в явном виде

$$\begin{aligned} \exp(S) &= 1 + \sum_{i=1}^N b_i^\dagger a_i + \sum_{i < j}^N \sum_1^N (b_j^\dagger b_i^\dagger + b_{ij}^\dagger) a_i a_j + \\ &+ \sum_{i < j < k}^N \sum_1^N (b_k^\dagger b_j^\dagger b_i^\dagger + b_i^\dagger b_{jk}^\dagger - b_j^\dagger b_{ik}^\dagger + b_k^\dagger b_{ij}^\dagger + b_{ijk}^\dagger) a_i a_j a_k + \dots \end{aligned} \quad (154)$$

Точное групповое разложение для точной многоэлектронной волновой функции с заполненными оболочками с заданным произвольным базисом $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ имеет вид

$$\Psi = C \exp(S) a_N^\dagger \dots a_2^\dagger a_1^\dagger |0\rangle = C \exp(S) \sqrt{N!} A_N \left\{ \prod_{n=1}^N \varphi_n(n) \right\}. \quad (155)$$

Отсюда с использованием формулы (154) в операторных соотношениях

$$\begin{aligned} b_i^\dagger a_i A_N \left\{ \prod_{n=1}^N \varphi_n(n) \right\} &= A_N \left\{ v_i(i) \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i}}^N \varphi_n(n) \right\}, \\ b_{ij}^\dagger a_i a_j A_N \left\{ \prod_{n=1}^N \varphi_n(n) \right\} &= A_N \left\{ \frac{v_{ij}(ij)}{\sqrt{2!}} \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j}}^N \varphi_n(n) \right\}, \\ b_{ijk}^\dagger a_i a_j a_k A_N \left\{ \prod_{n=1}^N \varphi_n(n) \right\} &= A_N \left\{ \frac{v_{ijk}(ijk)}{\sqrt{3!}} \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j, k}}^N \varphi_n(n) \right\} \end{aligned} \quad (156)$$

имеем

$$\begin{aligned}
 \Psi = C \exp(S) a_N^+ \dots a_2^+ a_1^+ |0\rangle = \\
 = C \sqrt{N!} A_N \left\{ \prod_{n=1}^N \varphi_n(n) + \sum_{i=1}^N v_i(i) \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i}}^N \varphi_n(n) + \right. \\
 + \sum_{\substack{i < j \\ i=1}}^N \sum_{j=1}^N \left[v_i(i) v_j(j) + \frac{v_{ij}(ij)}{\sqrt{2!}} \right] \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j}}^N \varphi_n(n) + \\
 + \sum_{i=1}^N \sum_{j < k}^N \sum_{k=1}^N \left[v_i(i) v_j(j) v_k(k) + \right. \\
 \left. + \frac{v_i(i) v_{jk}(jk) + v_j(j) v_{ik}(ik) + v_k(k) v_{ij}(ij)}{\sqrt{2!}} + \frac{v_{ijk}(ijk)}{\sqrt{3!}} \right] \prod_{\substack{n=1 \\ n \neq i, j, k}}^N \varphi_n(n) + \dots \Big\}.
 \end{aligned} \tag{157}$$

Групповое разложение (155) оказалось представленным как групповое разложение по одно-, двух-, трех- (и т. д.) частичным функциям и их произведениям.

ЛИТЕРАТУРА

- 1а. Brückner K. A., Phys. Rev., 100, 17 (1955).
- 1б. Goldstone J., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A239, 267 (1957).
- 1в. Hubbard J., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A240, 539 (1957).
- 1г. Brout R., Phys. Rev., 111, 1324 (1958).
- 2а. Sinanoğlu O., Proc. Nat. Acad. Sci. US., 47, 1217 (1961).
- 2б. Kelly H. P., Phys. Rev., 134, A1450 (1964).
- 3а. Brout R., Phys. Rev., 111, 1324 (1958).
- 3б. Choquard P., Helv. Phys. Acta, 34, 508 (1961).
- 3в. Kubo R., J. Phys. Soc. Japan, 17, 1100 (1962).
- 3г. Brout R., Carruthers P., Lectures on the Many Body Problem, Wiley (Interscience), New York, 1963.
- 3д. Matsubara T., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 32, 50 (1964).
- 4а. Green H. S., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A197, 73 (1949).
- 4б. Coester F., Nucl. Phys., 7, 421 (1958).
- 4в. Primas H., Helv. Phys. Acta, 34, 331 (1961).
- 4г. Primas H., Rev. Mod. Phys., 35, 710 (1963).
- 4д. Sundarshan E. C. G., in «1961 Brandeis Summer Institute, Lectures in Theoretical Physics», Vol. 2., Benjamin, New York, 1962.
- 4е. Murray F. J., J. Math. Phys., 3, 451 (1962).
- 4ж. Yaris R., Musher J. L., J. Chem. Phys., 41, 1501 (1964).
- 4з. Yaris R., J. Chem. Phys., 41, 2419 (1964).
- 4и. Macke W., Ziesche P., Acta Physica Acad. Sci. Hung., 17, 215 (1964).

- 5a. Uhlenbeck G. E., Ford G. W., in «Studies in statistical mechanics», (J. de Boer and G. E. Uhlenbeck, Eds.), North-Holland, Amsterdam, 1962, p. 136.
56. Wu F. Y., J. Math. Phys., 4, 1438 (1963).
- 6a. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., ДАН СССР, 131, № 5 (1960).
66. Бочвар Д. А., Стапкевич И. В., Чистяков А. Л., ДАН СССР, 135, № 5 (1960).
- 7a. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, Изд. «Мир», М., 1966.
75. Sinanoğlu O., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 47, 1217 (1961).
8. Primas H., Helv. Phys. Acta, 34, 331 (1961).
9. Brenig W., Nucl. Phys., 4, 363 (1957).
- 10a. Кумар К., Nucl. Phys., 21, 99 (1960).
106. Кумар К., Теория возмущений и проблема многих тел для атомного ядра, Изд. «Мир», М., 1964.
- 11a. Coester F., Kümmel H., Nucl. Phys., 17, 477 (1950).
116. Kümmel H., in «Lectures on the Many-Body Problem», (E. R. Caianiello, Ed.), Academic Press, New York, 1962.
12. Sinanoğlu O., Rev. Mod. Phys., 35, 517 (1963).
- 13a. da Providencia J., Nucl. Phys., 44, 572 (1963).
136. da Providencia J., Nucl. Phys., 46, 401 (1963).
14. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, М., 1961.
15. Kutzelnigg W., Smith V. H., J. Chem. Phys., 41, 896 (1964).
16. Preuss H., Fortschr. Phys., 10, 271 (1962).
17. Golomb M., in «On Numerical Approximation», (R. E. Langer, Ed.) Wisconsin Univ. Press, Madison, 1959, pp. 275—327.
18. Nesbet R. K., Phys. Rev., 109, 1632 (1958).
19. Sinanoğlu O., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 47, 1217 (1961).
20. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 36, 706 (1962).
21. Löwdin P. O., J. Math. Phys., 3, 1171 (1962).
22. Sinanoğlu O., Tuan D. F., J. Chem. Phys., 38, 1740 (1963).
23. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 36, 709 (1962).
24. Bellmann R., Perturbation techniques in mathematics, physics and engineering, Nolt, New York, 1964.
25. Rosenfeld L., Nucl. Phys., 40, 353 (1963).

1-5. Локализованные и делокализованные орбитали, геминали, биорбитали и электронная структура молекул

Р. Додель и Ф. Дюран

1. Введение

Рассмотрим в приближении Борна — Оппенгеймера уравнение Шрёдингера

$$H\Phi = W\Phi, \quad (1)$$

которому удовлетворяет пространственная волновая функция Φ атомной или молекулярной электронной системы.

Допустим, что W_a — некоторое собственное значение уравнения (1) и что Φ_a^b ($b = 1, 2, \dots$) обозначают собственные функции, соответствующие этому собственному значению W_a . Как хорошо известно, система функций Φ_a^b ($b = 1, 2, \dots$) может рассматриваться в качестве базисной системы некоторого представления (в большинстве случаев неприводимого) любой группы операторов, коммутирующих с гамильтонианом H .

К таким группам операторов относится группа перестановок координат электронов, а также точечная группа симметрии G , соответствующая преобразованиям, которые переводят друг в друга идентичные ядра молекулы.

При учете спина необходимо вместо волновых функций Φ рассматривать волновые функции ψ , содержащие спинорные координаты. Функции ψ должны, во-первых, быть антисимметричными по отношению к перестановкам между собой пространственных и спинорных координат любых двух электронов и, во-вторых, являться собственными функциями спинорных операторов S^2 и S_z .

Функции ψ , удовлетворяющие двум указанным требованиям, можно получить из функций Φ с помощью формулы

$$\psi = \sum_P (-1)^P P \Phi \sigma, \quad (2)$$

где σ — собственная функция S^2 и S_z ; P — оператор, который меняет местами одновременно аргументы функций Φ и σ ; знаковый множитель $(-1)^P$ положителен или отрицателен в зависимости от четности перестановки.

В большинстве случаев, за исключением очень простых, точно решить уравнение Шрёдингера оказывается невозможным, и поэ-

тому при отыскании функций Φ нам следует использовать определенные приближения.

Основные методы нахождения приближенных решений уравнения (1) связаны с тем обстоятельством, что уравнение (1) эквивалентно вариационному соотношению

$$\delta \int \Phi^* (H - W) \Phi dv = 0, \quad (3)$$

где

$$\Phi \in \mathcal{H}; \quad (4)$$

причем выражение (4) означает, что допускаются произвольные вариации функций в гильбертовом пространстве \mathcal{H} . Приближенные решения получают, ограничивая вариации и принимая, что

$$\Phi \in D, \quad (5)$$

где D — ограниченная часть полного гильбертова пространства, которую выбирают на основе тех или иных интуитивных физических соображений.

В вопросе о выборе D полезно использовать модели независимых частиц и представления о локализации электронов. При этом часто бывает целесообразным комбинировать эти две идеи.

2. Модели независимых частиц

Модель независимых электронов

Из разных моделей невзаимодействующих частиц модель невзаимодействующих электронов используется наиболее часто. Ниже мы кратко напомним основные черты этой модели, в которой полностью пренебрегают взаимодействием между электронами, так что модельный гамильтониан имеет вид

$$H^0 = H - \sum_{i < j} e^2 / r_{ij}, \quad (6)$$

где r_{ij} — расстояние между электронами i и j .

Гамильтониан H^0 равен сумме гамильтонианов h_i ; гамильтониан h_i описывает движение i -го электрона в поле ядерного остова молекулы.

Хорошо известно, что для n -электронной проблемы любое произведение n функций φ_k , имеющее вид

$$\Phi_l^0 = \varphi_k(1) \dots \varphi_{k+n-1}(n), \quad (7)$$

является собственной функцией гамильтониана H^0 , если только отдельные функции φ удовлетворяют уравнению

$$h_i \varphi_k(i) = \varepsilon_k \varphi_k(i). \quad (8)$$

Функции φ называются при этом атомными или молекулярными орбиталями; они образуют базис представлений точечной группы симметрии G . Таким образом, в случае молекулярной системы орбитали φ_k , соответствующие невырожденным энергиям ϵ_k , обычно оказываются почти полностью делокализованными и размазанными по всему объему молекулы.

Чтобы удовлетворить требованиям, которые налагаются на волновые функции ψ^0 (см. выше), мы должны воспользоваться формулой

$$\psi^0 = \sum (-1)^P P \Phi^0 \sigma, \quad (9)$$

из которой легко видеть, что ψ^0 в общем случае являются линейными комбинациями конечного числа слэтеровских детерминантов. По этой причине в модели невзаимодействующих электронов каждая орбиталь не может использоваться более двух раз, так что для представления состояния n -электронной системы необходимо иметь по крайней мере $n/2$ различных орбиталей.

Обращаясь к учету взаимодействия между электронами, нужно заметить, что формула (9) непосредственно дает способ выбора ограниченной части D гильбертова пространства для вариационной проблемы, о которой говорилось в разд. 1. Говоря точнее, мы должны рассмотреть всевозможные произведения одноэлектронных функций

$$\Phi'_i = \varphi_{k_1}(1) \dots \varphi_{k_{n-1}}(n), \quad (10)$$

где функции φ_k теперь не обязательно удовлетворяют уравнению (8); вместо этого они должны выбираться на основе вариационного соотношения

$$\delta \int \psi'^* (H - W') \psi' dv = 0, \quad (11)$$

где H — полный гамильтониан и

$$\psi' = \sum (-1)^P P \Phi' \sigma. \quad (12)$$

Изложенный метод представляет собой обычный метод самосогласованного поля.

Модель независимых пар электронов

Можно рассмотреть также модель независимых пар электронов. Допустим, например, что молекула с четным числом электронов, равным $2p$, находится в состоянии с нулевой проекцией полного спина на ось z . При этом p электронов должны иметь проекции спина $+\frac{1}{2}\hbar$ и p электронов — проекции спина $-\frac{1}{2}\hbar$. Мы знаем, что два электрона с одинаковыми спинами стремятся нахо-

даться в отдалении друг от друга; напротив, два электрона с противоположными спинами могут занимать одно и то же место в пространстве. Представление об электронной структуре молекулы мы можем получить, если вообразить ее составленной из пар сильно взаимодействующих друг с другом электронов с противоположными спинами и полностью пренебречь кулоновскими взаимодействиями между отдельными парами. Модельный гамильтониан представится тогда в виде суммы p гамильтонианов h_{ij} ; гамильтониан h_{ij} описывает движение пары электронов ij в поле ядер молекулы.

Так мы приходим к необходимости рассматривать уравнение

$$h_{ij}B_k(ij) = \epsilon_k B_k(ij); \quad (13)$$

причем произведение p функций B является строгим решением соответствующего модельного уравнения Шрёдингера. Функции B называются биорбиталями (см. другие разделы этой части). Соответствующая модельная волновая функция имеет вид

$$\psi = \sum (-1)^P P \Phi, \quad (14)$$

где

$$\Phi = B_k(1, 2) B_{k+1}(3, 4) \dots B_{k+p-1}(2p-1, 2p). \quad (15)$$

Функция (15) не может быть представлена в виде конечной линейной комбинации слэтеровских детерминантов. Кроме того, для некоторых спиновых состояний мы не должны использовать обязательно различные биорбитали.

В качестве примера рассмотрим проблему четырех электронов и допустим, что

$$S^2\psi = S_z\psi = 0. \quad (16)$$

Попытаемся построить правильную волновую функцию ψ с помощью единственной биорбитали B . Предположим, что в формуле (14)

$$\Phi = B(1, 2) B(3, 4). \quad (17)$$

Теперь, чтобы фактически выполнить над Φ [формула (17)] те операции, которые указаны в формуле (14), удобно взять прямое произведение соответствующих спиновых функций, принадлежащих неприводимым представлениям группы перестановок, на пространственные функции, принадлежащие сопряженным представлениям этой группы; затем выбрать из указанного произведения функцию, принадлежащую полностью антисимметричному представлению.

В рассматриваемом случае следует взять спинные функции

$$\xi_I = \eta(1, 2) \eta(3, 4) \quad \text{для оператора Юнга} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & 4 \\ \hline \end{array}$$

и

$$\xi_{II} = \eta(1, 3) \eta(2, 4) \quad \text{для оператора Юнга} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & 4 \\ \hline \end{array}$$

Здесь

$$\eta(i, j) = \alpha(i) \beta(j) - \beta(i) \alpha(j). \quad (18)$$

Соответствующие пространственные функции имеют вид

$$\Phi^I = B(1, 2) B(3, 4) - B(2, 3) B(1, 4) \quad \text{для} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & 4 \\ \hline \end{array}$$

и

$$\Phi^{II} = B(1, 3) B(2, 4) - B(3, 2) B(1, 4) \quad \text{для} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & 4 \\ \hline \end{array}$$

Здесь предполагается, что B — функция, симметричная по отношению к перестановкам электронных координат.¹

Антисимметричное произведение оказывается равным

$$\psi = \Phi^I \xi_I - \Phi^{II} \xi_{II}, \quad (19)$$

что можно также записать в виде

$$\psi = \sum (-1)^P P \chi(1, 2) \chi(3, 4), \quad (20)$$

где

$$\chi(i, j) = B(i, j) \eta(i, j). \quad (21)$$

Получается в точности функция Братоша [1].

Когда $S_z \psi = \hbar \psi$ и $S^2 \psi = 2\hbar^2 \psi$, невозможно ограничиться рассмотрением только одной функции B . Нужно вводить по крайней мере одну симметричную функцию B^S по отношению к перестановке электронных координат и одну антисимметричную функ-

¹ Если функция B антисимметрична, то получится другая волновая функция, см., например, работу [2].

цию B^A по отношению к такой перестановке. Легко видеть, что возникающим при этом операторам Юнга соответствуют следующие пространственные и спинные функции:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad \Phi^I = B^S(1, 2) B^A(3, 4) - B^S(2, 3) B^A(1, 4) + \\ + B^S(2, 4) B^A(1, 3);$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad \Phi^{II} = B^S(1, 3) B^A(2, 4) - B^S(2, 3) B^A(1, 4) + \\ + B^S(3, 4) B^A(1, 2);$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \Phi^{III} = B^S(1, 4) B^A(2, 3) - B^S(2, 4) B^A(1, 3) + \\ + B^S(3, 4) B^A(1, 2);$$

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 3 & 4 \\ \hline 2 & & \\ \hline \end{array} \quad \zeta_I = \eta(1, 2) \alpha(3) \alpha(4);$$

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & & \\ \hline \end{array} \quad \zeta_{II} = \eta(1, 3) \alpha(2) \alpha(4);$$

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & & \\ \hline \end{array} \quad \zeta_{III} = \eta(1, 4) \alpha(2) \alpha(3).$$

Правильная антисимметричная комбинация имеет вид

$$\psi = \Phi^I \zeta_I - \Phi^{II} \zeta_{II} + \Phi^{III} \zeta_{III}. \quad (22)$$

Легко видеть, что при $S_z \psi = 2\hbar \psi$ и $S^2 \psi = 6\hbar^2 \psi$ необходима опять только одна функция B . Однако в этом случае она должна быть антисимметричной [2].

Следует подчеркнуть, что даже в тех случаях, когда можно ограничиться рассмотрением только одной биорбитали, можно,

конечно, в волновую функцию вводить больше чем одну биорбиталь.

Чтобы так же, как и для модели независимых электронов, учесть взаимодействие между отдельными парами электронов, мы можем считать, что биорбитали, входящие в выражения типа (19) и (22), не являются решениями уравнения (13). Вместо этого биорбитали следует выбрать из вариационного условия

$$\delta \int \psi^* (H - W) \psi dv = 0. \quad (23)$$

Вариант метода биорбиталей, в котором мы стремимся вводить минимальное число различных биорбиталей, наиболее простой. Он подобен тому варианту хартри-фоковского метода самосогласованного поля, в котором число орбиталей берется минимальным.

Вариант метода биорбиталей, в котором вводится максимальное число различных биорбиталей, подобен *расширенному* методу Хартри — Фока.

Следует отметить, что часто оказываются эффективными промежуточные варианты метода биорбиталей, лежащие между двумя указанными предельными вариантами.

Любопытно заметить также, что в случае, когда используется только одна биорбиталь, электронная плотность обязательно исчезает в точках, где биорбитальная функция равна нулю. Следовательно, *такая биорбиталь полностью делокализована по всей молекуле*.

3. Теория локализации электронов

Рассмотрим атом He в его первом триплетном состоянии, и обозначим буквой P вероятность нахождения одного и только одного электрона внутри сферы радиуса R с центром на ядре атома He. Когда радиус R очень мал, соответствующая сфера почти всегда не содержит ни одного электрона и вероятность P мала. Когда радиус R очень велик, внутри соответствующей сферы почти всегда находятся оба электрона атома He (т. е. два, а не один электрон). Опять вероятность P нахождения одного электрона мала. Изображая P в функции от R , мы получаем кривую по крайней мере с одним максимумом. На рис. 5 представлена кривая, которая была построена с использованием хиллерасовской волновой функции для вычисления P [3]. Максимальное значение вероятности P равно 0,93; оно наблюдается при $R = 1,7a_0$. Можно сказать, что сфера такого радиуса наилучшим образом разбивает на *лоджи*¹ пространство атома He для трип-

¹ В переводе мы сохранили термин (loge), введенный автором. — *Прим. перев.*

летного состояния. До некоторой степени рассмотрение внутренней части сферы указанного радиуса является обобщением старой идеи о K -оболочке, которая имела в теории атома Бора; оставшая часть вне рассматриваемой сферы соответствует понятию L -оболочки в этой теории.

Понятие лоджий можно обобщить. Мы можем рассмотреть лоджии для вероятностей P нахождения заданного числа p электронов с определенными значениями их спинов. Чем большие значения может принимать указанная вероятность P , тем лучше будут построенные для нее лоджии.

Для тяжелых атомов в их основных состояниях мы, как правило, можем получить наилучшее разделение пространства на лоджии, если разобьем пространство системой концентрических сфер, центры которых располагаются в ядре и для которых в первой сфере находится пара электронов с противоположными спинами, во второй — четыре пары, в третьей — девять и т. д.

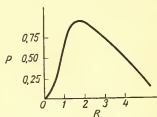
Деля объем пространства рассматриваемой лоджии на число находящихся в ней электронов, мы приходим к понятию объема V , приходящегося на отдельный электрон в соответствующей части атома. Пусть Φ — средний электрический потенциал, который действует на этот электрон. Можно показать тогда [4], что

$$\Phi^{3/2}V = \text{const.} \quad (24)$$

Понятие лоджий очень удобно для описания электронной структуры молекул. Возьмем, к примеру, молекулу Li_2 в ее основном состоянии. Хорошее разбиение на лоджии можно получить, рассматривая две сферы одинакового радиуса R , центры которых находятся в обоих ядрах молекулы. Рассчитывая вероятности нахождения пары электронов с противоположными спинами (именно одной пары электронов), можно определить радиусы сфер.

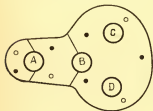
Используя волновую функцию Коулсона и Дункансона для молекулы Li_2 , находим, что максимальное значение указанной вероятности равно 0,91; оно достигается при $R = 1,53a_0$ [5].

Обе рассматриваемые сферы, подобные K -оболочкам свободных атомов, можно назвать лоджиями для ядер. Часть пространства вне этих сфер, в которой велика вероятность нахождения еще одной пары электронов, можно назвать лоджией для химической связи.



Р и с. 5. График вероятности нахождения одного электрона внутри сфер радиуса R для атома He .

Наконец, в заключение применим понятие лоджий к описанию определенных областей в молекуле, в которых локализируются определенные группы электронов с некоторыми фиксированными направлениями спинов, если только молекула описывается некоторой заданной волновой функцией. Очевидно, при этом получаемые результаты не должны зависеть от того, в какой форме берется волновая функция. Расчеты соответствующих вероятностей следует проводить с помощью полной волновой функции. К сожалению, расчеты необходимых вероятностей становятся все более трудоемкими при переходе к большим молекулам.



Р и с. 6. Разбиение объема молекулы ABCD на лоджки

○ электроны со спином $+\frac{1}{2}\hbar$;

● электроны со спином $-\frac{1}{2}\hbar$.

Понятие лоджий очень полезно с точки зрения физической интуиции; оно позволяет легче понять, как следует выбирать исходную волновую функцию.

Когда вне расположенных по соседству двух атомных остовов можно найти область, в которой имеется высокая вероятность нахождения определенного числа p электронов с заданными спинами, мы говорим, что имеется *p-электронная локализованная химическая связь между рассматриваемыми двумя атомами*. Однако в некоторых случаях оказывается невозможным найти такую

область по соседству с указанными двумя атомными остовами и необходимо распространить лоджию более, чем на два атомных остова, чтобы получить большую вероятность нахождения группы электронов с определенными спинами. В этом случае мы должны ввести концепцию *p-электронной делокализованной связи, размazanной по q атомным остовам*.

Возьмем теперь молекулу ABCD, для которой так или иначе (на основании экспериментальных данных, физической или химической интуиции и т. д.) известно, что в ней имеется 1) неподделенная пара электронов на атоме A; 2) двухэлектронная локализованная связь между атомами A и B; 3) пятиэлектронная локализованная связь между атомами B, C и D. Соответствующее разбиение объема молекулы на лоджки показано на рис. 6. Оно позволяет сразу составить выражение для волновой функции. Для пространственной функции имеем [6]

$$\Phi = L_A(1, 2) L_{AB}(3, 4) L_{BCD}(5, 6, 7, 8, 9) C_A C_B C_C C_D. \quad (25)$$

По этой пространственной функции можно составить выражение для полной волновой функции по формуле

$$\psi = \sum (-1)^P P \Phi \sigma. \quad (26)$$

4. Сравнение разных методов расчета волновых функций

Рассмотрим две связи С — С молекулы пропана и для простоты не будем учитывать углеродные остовы, а также связи С — Н. Тогда нам останется решить только четырехэлектронную задачу. В модели независимых электронов мы должны рассмотреть функцию

$$\Phi = \varphi_k(1) \varphi_{k+1}(2) \varphi_{k+2}(3) \varphi_{k+3}(4), \quad (27)$$

и для основного состояния (с учетом минимального числа молекулярных орбиталей) имеем

$$\Phi = \varphi_1(1) \varphi_1(2) \varphi_2(3) \varphi_2(4) \quad (28)$$

и

$$\psi_1 = \sum (-1)^{PP} \Phi \sigma. \quad (29)$$

Так как в рассматриваемом случае

$$S^2\psi = S_z\psi = 0, \quad (30)$$

то легко видеть, что¹

$$\psi_1 = \det \varphi_1(1) \overline{\varphi_1(2)} \varphi_2(3) \overline{\varphi_2(4)}; \quad (31)$$

в результате мы получили хартри-фоковскую волновую функцию. В модели независимых пар электронов мы должны рассматривать (с учетом минимального числа биорбиталей) функцию

$$\Phi = B(1, 2) B(3, 4). \quad (32)$$

Легко видеть, что функция (32) соответствует полной функции

$$\psi_2 = \sum (-1)^{PP} \chi(1, 2) \chi(3, 4), \quad (33)$$

где

$$\chi(i, j) = B(i, j) \eta(i, j). \quad (34)$$

Естественное разбиение объема молекулы пропана на лоджии приведено на рис. 7. Используя очевидные обозначения, согласно рис. 7, для двух связей С — С мы имеем

$$\Phi = L_{C_1C_2}(1, 2) L_{C_3C_2}(3, 4), \quad (35)$$

откуда получаем

$$\psi_2 = \sum (-1)^{PP} \chi_a(1, 2) \chi_b(3, 4), \quad (36)$$

¹ Как обычно, $\overline{\varphi_k(i)}$ обозначает $\varphi_k(i)\beta(i)$, а $\varphi_l(j)$ обозначает $\varphi_l(j)\alpha(j)$.

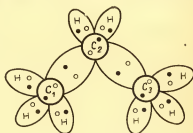


Рис. 7. Разбиение объема молекулы пропана на лоджии.

где

$$\chi_a = L_{C_1C_2}\eta, \quad (37)$$

$$\chi_b = L_{C_2C_3}\eta. \quad (38)$$

Появляющиеся здесь функции $L_{C_1C_2}$ и $L_{C_2C_3}$ часто называют *геминалями*. Их можно аппроксимировать одноэлектронными функциями

$$L_{C_1C_2}(i, j) = a(i) a(j), \quad (39)$$

$$L_{C_2C_3}(i, j) = b(i) b(j); \quad (40)$$

тогда функция ψ_3 преобразуется к виду

$$\psi_4 = \det a(1) \overline{a(2)} b(3) \overline{b(4)}. \quad (41)$$

Функции a и b называются *орбиталями связей*.

Когда молекулярные орбитали ϕ аппроксимируются линейными комбинациями орбиталей связей (метод ЛКОС), т. е. когда

$$\phi_1 = a + b, \quad (42)$$

$$\phi_2 = a - b, \quad (43)$$

то, как хорошо известно,

$$\psi_1 \equiv \psi_4. \quad (44)$$

Далее можно показать [1], что если биорбиталь B аппроксимировать с помощью формулы

$$B(i, j) = L_{C_1C_2}(i, j) + L_{C_2C_3}(i, j) = a(i) a(j) + b(i) b(j), \quad (45)$$

то функция ψ_2 оказывается идентичной с функцией ψ_3 .

Так как в этом случае мы имеем также

$$\psi_3 \equiv \psi_4, \quad (46)$$

то при условии, что соотношения (39), (40), (42), (43) и (45) выполняются, получаем, что

$$\psi_1 \equiv \psi_2 \equiv \psi_3 \equiv \psi_4. \quad (47)$$

Покажем теперь, что если справедлива формула (45), функция ψ_2 действительно тождественна с функцией ψ_3 . Если имеет место соотношение (45), то

$$\chi = B\eta = L_{C_1C_2}\eta + L_{C_2C_3}\eta = \chi_a + \chi_b \quad (48)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \psi_2 &= \sum (-1)^{PP} \chi(1, 2) \chi(3, 4) = \\ &= \sum (-1)^{PP} \chi_a(1, 2) \chi_b(3, 4) + \sum (-1)^{PP} \chi_a(1, 2) \chi_a(3, 4) + \\ &+ \sum (-1)^{PP} \chi_b(1, 2) \chi_b(3, 4). \end{aligned} \quad (49)$$

Вместе с тем

$$\sum (-1)^P P \chi_a(1, 2) \chi_a(3, 4) = a(1) a(2) a(3) a(4) [\eta(1, 2) \eta(3, 4) - \eta(1, 3) \eta(2, 4) + \eta(1, 4) \eta(2, 3)]. \quad (50)$$

Легко видеть, что второе слагаемое в уравнении (50) обращается в нуль. Поэтому первое слагаемое также равно нулю. Так как то же самое можно сказать о $\sum (-1)^P P \chi_b(1, 2) \chi_b(3, 4)$, то, следовательно, два последних слагаемых в выражении (49) равны нулю, и поэтому действительно

$$\psi_2 \equiv \psi_3. \quad (51)$$

Итак, мы нашли физически разумные условия, при которых

$$\psi_1 \equiv \psi_2 \equiv \psi_3 \equiv \psi_4; \quad (52)$$

функции ψ различаются только по своему виду, а не по существу; все они должны иметь одинаковый физический смысл.

Функция ψ_1 предполагает, что молекула состоит из пары электронов, связанных с уровнем ϵ_1 , который отвечает первой молекулярной орбитали ϕ_1 , и из другой пары электронов с энергией ϵ_2 (орбиталь ϕ_2). Функция ψ_2 позволяет нам представить молекулу составленной из двух пар электронов, находящихся на одном и том же энергетическом уровне, и из биорбитали, полностью делокализованной по объему молекулы. Вид функций ψ_3 и ψ_4 позволяет представлять молекулу состоящей из двух одинаковых пар электронов, локализованных в двух различных областях пространства (см. табл. 7).

На рассмотренном примере можно убедиться, что не стоит приписывать слишком большой физический смысл орбиталям, геминалям и биорбиталям и недооценивать важность наличия оператора антисимметризации (последний столь сильно изменяет исходную функцию, составленную из орбиталей, что большая часть ее свойств отсутствует в полной антисимметризованной волновой функции). Чтобы получить правильное представление об электронной структуре молекулы, следует рассматривать именно полную волновую функцию; желая, однако, иметь дело с орбиталями, геминалями и биорбиталями, мы должны строго математически устанавливать соответствие между свойствами исходной и полной волновой функции.

Следует сказать, что, вообще говоря, биорбитальная функция ψ_2 , очевидно, не идентична с геминальной функцией ψ_3 . Заметим, что если две области D_a и D_b (в которых локализованы геминали χ_a и χ_b) не перекрываются, функция $\psi_3(M, N, O, P)$ обращается в нуль, когда четыре точки M, N, O, P все вместе находятся в D_a или D_b . Следовательно, невозможно найти сразу все четыре электрона в D_a или в D_b .

Таблица 7

Четыре разных способа записи одной и той же волновой функции

	Однэлектронные орбитали	Двухэлектронные орбитали
Локализованные орбитали	Разделение на лобжины	
		
	$\psi_3 = \sum (-1)^P P \chi_a(1, 2) \chi_b(3, 4)$	$\psi_4 = \det a(1) \overline{a}(2) b(3) \overline{b}(4)$
Делокализованные орбитали	Модель независимых электронов	Модель независимых пар электронов
	 ψ_2 ψ_1 $\psi_1 = \det \varphi_1(1) \overline{\varphi}_1(2) \varphi_2(3) \overline{\varphi}_2(4)$	 B $\psi_2 = \sum (-1)^P P \chi(1, 2) \chi(3, 4)$ $\chi(i, j) = B(i, j) \eta(i, j)$
$\psi_1 \equiv \psi_2 \equiv \psi_3 \equiv \psi_4$, если $\chi_a(i, j) = a(i) a(j) \eta(i, j)$; $\chi_b(i, j) = b(i) b(j) \eta(i, j)$, $\varphi_1 = a + b$, $\varphi_2 = a - b$, $\chi = \chi_a + \chi_b$.		

Для функции ψ_2 это не так:

$$\text{при } \chi = \chi_a + \chi_b, \chi_a \neq aa\eta \text{ и } \chi_b \neq bb\eta$$

имеются члены типа

$$\chi_a(1, 2) \chi_a(3, 4) - \chi_a(1, 3) \chi_a(2, 4) + \chi_a(1, 4) \chi_a(2, 3),$$

которые не обязательно будут взаимно сокращаться, когда все четыре точки находятся в D_a . Функция, составленная из биорбиталей, допускает конфигурации, которые запрещены для геминальной функции. При этом следует сказать, что введение биорбиталей, а не геминалей, более удобно в рассмотрении, поскольку биорбитали непосредственно связаны с моделью независимых пар электронов, которую легко использовать.

Геминали можно вводить в рассмотрение только тогда, когда в молекуле отдельные пары электронов либо локализованы определенным образом в области химической связи, либо являются неподеленными парами, либо являются парами электронов атомных остовов.

Таким образом, наиболее общая волновая функция — это функция, составленная на основе модели электронных пар. Так как в частном случае эта последняя функция идентична хартри-фоковской волновой функции, то можно думать, что она и в общем случае будет лучшим приближением к хартри-фоковской функции.

Итак, геминили могут быть использованы только в некоторых случаях. Биорбитали и геминили подобны молекулярным орбиталям и орбиталям химических связей: молекулу всегда можно описать с помощью молекулярных орбиталей, однако рассматривать в ней орбитали химических связей возможно только тогда, когда в молекуле действительно имеются локализованные химические связи. Так же геминили могут использоваться только для лоджий, соответствующих двум электронам (например, K -оболочка, неподеленная пара электронов, двухэлектронная локализованная связь); а биорбитали можно использовать и для лоджий, соответствующих $2n$ электронам (когда $n \geq 2$, как это имеет место в случае некоторых делокализованных связей).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bratoz S., Comptes Rend. Acad. Sci., 256, 5298 (1963).
2. Durand P., Daudel R., Cah. Phys., № 166, 225 (1964).
3. Daudel R., Brion H., Odier S., J. Chem. Phys., 23, 2080 (1955).
4. Odier S., Daudel R., Compt. Rend. Acad. Sci., 238, 1384 (1954).
5. Daudel R., Les fondements de la chimie theorique, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

I-6. Энергия диссоциации

С. Холистер и О. Синаноглу

1. Введение

Корреляционная энергия — важная характеристика молекул. Во многих случаях большая часть энергии химической связи молекулы определяется корреляционной энергией; расчеты по методу Хартри — Фока часто оказываются не в состоянии правильно предсказать энергию связи. Так, например, для молекулы F_2 рассчитанная хартри-фоковская энергия химической связи равна $-0,060$ а. ед. (1 а. ед. = $27,2$ эв) [1]; экспериментальное же значение этой энергии $+0,062$ а. ед. Таким образом, ясно, что для молекулярных систем с неизвестной «экспериментальной» энергией связи очень важно уметь определять корреляционную энергию независимо от хартри-фоковских расчетов. Для молекулярных систем с известной энергией связи знание корреляционной энергии можно использовать для предсказания значений хартри-фоковской энергии; такие значения могут оказаться полезными для контроля хартри-фоковских расчетов.

В работах [2а, б] были подробно изучены вопросы о построении общего выражения для корреляционной энергии многоэлектронной системы, о связи корреляционной энергии определенной группы электронов с системой остальных электронов и, наконец, о различных корреляционных эффектах и их относительной важности. Теперь возникает задача, как, рассматривая отдельные группы электронов молекулы и сравнивая их с соответствующими группами электронов атомов (для которых корреляционная энергия обычно известна), можно получить корреляционную энергию молекулы. Мы изложим два полумпирических метода, с помощью которых можно решить указанную задачу [3]. Эти методы должны давать оценки корреляционной энергии сверху и снизу, поскольку в них молекула рассматривается с двух различных предельных точек зрения. Ниже среди прочих рассматриваются двухатомные молекулы из элементов второго периода, для которых имеются данные хартри-фоковских расчетов. Применяя к этим молекулам оба полумпирических метода расчета корреляционной энергии, мы получаем возможность проверить наши результаты по результатам хартри-фоковских расчетов и убедиться в эффективности излагаемых методов.

2. Эффекты «исключения»

О влиянии окружения электронов на корреляцию данной пары электронов [2а, б] уже подробно говорилось в разд. I-2. Эта корреляция может резко изменяться при переходе от системы к системе, если только мы имеем дело с корреляцией «нединамического» типа. Такие изменения главным образом связаны с эффектами «исключения» для занятых орбиталей.

Ранее в работах [4, 2] было показано, что величина $\epsilon(2s^2)$ становится несущественной с ростом заселенности $2p$ -оболочки для атомов и ионов (см. также разд. I-2). Так, атом N характеризуется конфигурацией $1s^2 2s^2 2p_+ 2p_0 2p_-$, и в приближении, когда парная функция $2s^2$ выражается функцией по методу взаимодействия конфигураций, мы получаем, что $\epsilon(2s^2) = 0$. Будет ли корреляция оставаться малой при переходе к молекуле N_2 ? Конфигурация молекулы следующая: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$, причем от указанных занятых орбиталей близко расположены незанятые орбитали $1\pi_g$ и $3\sigma_u$, подобные незанятым $2p$ -орбиталям атома азота N. Так что опять мы имеем дело со случаем «почти вырождения», и энергия $\epsilon(2s^2)$ должна быть малой, однако следует ожидать, что энергия $|\epsilon(2s^2)|$ несколько увеличится в молекуле N_2 по сравнению с атомом N, ибо некоторая доля $2p$ -электронов «выталкивается» из области ядер в область связи.

Чтобы проверить справедливость этого утверждения, были проведены расчеты молекулы N_2 с учетом четырех 2×2 взаимодействующих конфигураций, при этом в качестве базисных использовались орбитали Рэнсила [5]. Взятая парная функция имела вид

$$\hat{u}_{ij} = (c/2^{1/2}) [B(rs) + B(\bar{s}\bar{r})] + c'B(pq), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} r &= 1\pi_{g+}^\alpha, & s &= 1\pi_{g-}^\beta, & \bar{r} &= 1\pi_{g+}^\beta, & \bar{s} &= 1\pi_{g-}^\alpha, \\ p &= 3\sigma_u^\alpha, & q &= 3\sigma_u^\beta. \end{aligned}$$

Коэффициенты в формуле (1) определялись с помощью вариационной процедуры, подробно описанной в работах [2а, б], т. е. с помощью минимизации выражения

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{ij} &= \langle 2 \langle B(ij) | g_{ij} | \hat{u}_{ij} \rangle + \\ &+ \langle \hat{u}_{ij} | e_i + e_j + m_{ij} | \hat{u}_{ij} \rangle \rangle / (1 + \langle \hat{u}_{ij} | \hat{u}_{ij} \rangle). \end{aligned} \quad (2)$$

Было проведено три расчета: в качестве ij брали орбитали $2\sigma_g$, $3\sigma_g$ и $2\sigma_u$ со спинными α и β . Далее было использовано унитарное преобразование t , которое переводит молекулярные орбитали

в локализованные «основные» орбитали (которые заняты $2s$ -электронами каждого атома N). Такое преобразование было предложено Петерсом [6]. Если отвлечься от примеси орбиталей $2\rho\sigma$, преобразование t в точности дает атомные $2s$ -орбитали, ибо оно преобразует $(2\sigma_g)^2$ $(2\sigma_u)^2$ в $2s_a^2 2s_b^2$. Если же в унитарном преобразовании t затрагиваются орбитали $3\sigma_g$, то преобразование t только приближенно совпадает с преобразованием к эквивалентным орбиталам, хотя примесь орбитали $2\rho\sigma$ в локализованной орбитали и будет незначительной; так что локализованная орбиталь $1O_a$ будет очень близкой к атомной $2s_a$ -орбитали. Энергия (2) преобразованием t сводится к виду [2a, б]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{pv} = & 2 \langle \sum_{i \neq j} t_{pi} t_{vj} B(ij) | g_{ij} | \sum_{i \neq j} t_{pi} t_{vj} \hat{u}_{ij} \rangle + \\ & + \langle \sum_{i \neq j} t_{pi} t_{vj} \hat{u}_{ij} | e_i + e_j + m_{ij} | \sum_{i \neq j} t_{pi} t_{vj} \hat{u}_{ij} \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где ρ, v — индексы ЛО, а i, j — орбитали $2\sigma_g$, $2\sigma_u$ и $3\sigma_g$. Рассчитанная энергия ε $(1O)^2$ для каждого атома N равна $-0,3$ эв; таким образом, энергия остова $1s^2 2s^2$ атома N в молекуле N_2 примерно на $0,3$ эв меньше, чем энергия соответствующего остова свободного атома N. Поэтому для молекулы N_2 мы должны включить $0,6$ эв в энергию химической связи!

Изложенные расчеты грубые. Они показывают только большую величину эффекта «исключения». Чтобы получить более надежные данные, необходимо обратиться к методу конфигурационного взаимодействия с учетом большого числа хартри-фоковских молекулярных орбиталей.

Тем не менее для оценок мы будем пользоваться значительно более простым методом, в котором не нужно знать молекулярные хартри-фоковские орбитали и энергии. Так, мы можем построить графики ε $(2s^2)$ для атомов с данным значением Z в зависимости от числа p электронов с параллельными спинами, используя значения ε , рассчитанные в работе [4]. Этот график позволяет провести интерполяцию и определить ε в случае дробных чисел заполнения p электронов; такие дробные числа заполнения как раз возникают в молекулах вследствие имеющего место смещения электронов в область химической связи (в силу чего числа заполнения p для электронов оказываются, вообще говоря, несколько меньшими, чем для свободных атомов). Такого рода интерполяция для молекулы N_2 дает в качестве значения ε $(2s^2)$ величину $-0,5$ эв на отдельный атом N, т. е. мы получаем примерно то же число, которое было рассчитано выше по методу взаимодействия конфигураций. Ниже всюду для энергии ε $(2s^2)$ мы будем использовать указанные интерполяционные значения.

3. Метод I

Модель объединенного атома для молекулы, очевидно, дает верхнюю оценку для величины корреляционной энергии, поскольку, во-первых, все пужные пары электронов присутствуют и в объединенном атоме и, во-вторых, все они занимают в объединенном атоме меньшую область пространства, чем в молекуле. Вместе с тем такая модель молекулы весьма нереалистична, потому что: 1) в ней ошибочно учитывается сильное отталкивание атомных остовов, возникающее при $R \rightarrow 0$, и 2) внутренние электроны оказываются более прочно связанными с ядрами ввиду увеличившегося заряда ядра. Рассматривая в методе ЛКАО-МО коэффициенты перед АО, убеждаемся, что низкие МО довольно точно могут быть аппроксимированы орбиталями электронов атомных остовов молекулы; эти электроны сосредоточены в непосредственной близости от ядер. Напротив, в модели объединенного атома энергии соответствующих низких орбиталей очень далеки от энергий истинных орбиталей. Модель объединенного атома, исторически возникавшая из рассмотрения простейшего иона H_2^+ , оказывается, таким образом, полезной только для гидридов, но не для более сложных молекул, содержащих по несколько атомных остовов.

Для большинства молекул более близкой является модель, которую мы здесь назовем моделью атома с сокращенным остовом. В этой модели остов результирующего атома действует на внешние МО так же, как настоящие атомные остовы молекулы. Атомные орбитали атома с сокращенным остовом и их энергии ближе соответствуют МО и их энергиям. То же пужно сказать в отношении корреляционных энергий отдельных пар электронов и о влиянии на них эффектов «исключения».

Поясним на примере, что представляет собой модель атома с сокращенным остовом. Возьмем молекулу C_2 , имеющую 12 электронов и находящуюся в состоянии, описываемом термом $1^1\Sigma_g^+$. Простой расчет по методу ЛКАО-МО [5] показывает, что атомные остовы молекулы образованы четырьмя $1s$ -электронами, движущимися в окрестностях своих ядер. Таким образом, молекулярный остов имеет вид $K_a (C^{4+}; 1s_a^2) K_b (C^{4+}; 1s_b^2)$. Оставшиеся 8 внешних электронов (молекулярных орбиталей) испытывают влияние остова «типа $1s$ », по крайней мере при удалении в радиальном направлении от межмолекулярной оси; причем положительный заряд остова оказывается примерно суммой зарядов двух C^{4+} . В модели атома с сокращенным остовом указанные 8 электронов, занимающие МО, довольно размазанные по молекуле, заменяются внешними орбиталями атома с остовом $1s^2$ и зарядом ядра, равным полному заряду ядер. Таким атомом является неон. Следовательно-

но, состояние молекулы представляется в виде $K_a K_b \text{Ne} (2s^2 2p^6; ^1S)$. Соответственно корреляционная энергия дается выражением

$$E_{\text{корр}}(C_2) = 2E_{\text{корр}}(C^{4+}) + E_{\text{корр}}(\text{Ne}) - E_{\text{корр}}(\text{Ne}^{8+}). \quad (4)$$

Хотя описанным методом очень легко пользоваться, следует проявлять известную осторожность. Во-первых, необходимо заботиться о сохранении соответствующего подобия, а именно в модели атома с сокращенным остовом должно содержаться такое же количество электронов, что и в исходной молекуле. Например, для Be_2 соответствующим атомом с сокращенным остовом будет атом C. В этом случае к тому же нельзя использовать основное состояние атома C, поскольку оно характеризуется термом 3P и имеет два неспаренных электрона, в то время как Be_2 находится в состоянии $^1\Sigma$ и вовсе не имеет неспаренных электронов. Нужно

Таблица 7а

Значения корреляционной энергии, рассчитанные для некоторых молекул

Молекула ^a	$\Delta E_{\text{корр}}$ ^{эв} (метод I)	$\Delta E_{\text{корр}}$ ^{эв} (метод II)	D_e , ^{эв}	Значения $E_{\text{ХФ}}$, предсказываемые на основании эксперимента и метода II, а. ед.	Рассчитанные значения $E_{\text{ХФ}}$, а. ед.
Li_2^b [13]	-1,26	-0,60	1,05 ^в [18]	-14,8735	-14,87152 [22]
C_2 [13]	-3,31	-2,99	6,36 [19] $\pm 0,2$	-75,5011 +0,0074	-75,40619 [23]
N_2 [13]	-3,20	-3,93	9,902 ^в [18]	-109,0214	-108,9922 [24]
LiF [13]	-1,83	-1,33	—	—	—
NH_3 [14]	—	-3,55	13,57 [20]	-56,2124	-56,08419 [25]
H_2O [15]	—	-2,51	10,06 [21]	-76,0328	—
HF [13]	-1,87	-1,55	6,06 ^в [18] $\pm 0,2$	-100,0750 $\pm 0,0074$	-100,07030
C_3 [16]	—	-3,74	—	—	—
C_2N_2 [17]	—	-5,28	21,7 ^в [18] $\pm 0,6$	-187,7826 $\pm 0,0220$	—

^a Из работ [13—17] были взяты волновые функции с ограниченным базисом МО, используемые в методе II.

^b Энергия $\Delta E_{\text{корр}}$ для Li_2 почти полностью определяется энергией $\epsilon(2s^2)$; последняя очень чувствительна к изменению Z . Так как для этой молекулы по методу I $Z=4$, а по методу II $Z=3$, то для обоих методов получаются сильно различающиеся результаты. Для других молекул $\Delta E_{\text{корр}}$ в основном объясняется вкладом 2р-электронов, а не имеющейся зависимостью энергии $\epsilon(2s^2)$ от Z ; так что для этих молекул по методу I и II получаются согласованные результаты.

^в В значения D_e введена поправка на нулевую энергию.

всегда заботиться о правильном выборе состояния атома; иначе нам не удастся правильно учесть с помощью него эффекты «исключения». Во-вторых, и это также связано с правильным учетом эффектов «исключения», можно по-разному разбивать электроны молекулы на электроны остова и внешние электроны. Так, например, молекулу C_2 можно рассматривать либо с помощью модели $K_a (C^{4+}; 1s_a^2) K_b (C^{4+}; 1s_b^2) Ne (2s^2 2p^6; {}^1S)$, как это мы делали выше, либо с помощью модели $K'_a (C^{2+}; 1s_a^2 2s_a^2) K'_b (C^{2+}; 1s_b^2 2s_b^2) O (2p_x^2 2p_y^2)$. Какая из этих возможностей лучше — неясно. Это зависит от величины перекрывания $2s$ -орбиталей на разных атомах. Если возможна первая модель, значение $E_{\text{корр}} (K_a K_b)$ надо брать непосредственно для свободных ионов C^{4+} , так как вряд ли имеется какое-либо влияние «исключения» на «динамическую» корреляцию $1s^2$ [7]. При второй возможности, напротив, остовы K'_a и K'_b имеют «нединамическую» $2s^2$ -корреляцию с энергией $\epsilon(2s^2)$, на которую существенно влияет «исключение» (и потому ее нельзя считать неизменной при переходе от одной молекулы к другой). Таким образом, энергия $\epsilon(K'_a; C_2)$ не равна $E_{\text{корр}}(C^{2+})$, а приблизительно та же, что $\epsilon(K'_a; C[{}^3P])$ или $\epsilon(K'_a; O[p_x^2 p_y^2])$.

Модель атома с сокращенным остовом применима, разумеется, только к двухатомным молекулам, а также к простейшим многоатомным молекулам — гидридам HCN , C_2H_2 и т. д. Следует ожидать, что там, где эта модель оказывается эффективной, она всегда дает оценку сверху для величины $E_{\text{корр}}$.

Результаты применения такой модели к расчетам корреляционной энергии двухатомных молекул, составленных из элементов второго периода, и сравнение их с результатами расчетов по изложенному ниже методу II приведены в табл. 7а.

4. Метод II

Как показано в разд. I-2 и I-7, корреляционная энергия $E_{\text{корр}}$ для основного состояния молекулы с заполненными оболочками или основного состояния с незаполненными оболочками, представляемого однодетерминантной функцией, приближенно равна

$\sum_{i>j}^N \epsilon_{ij}$, т. е. $E_{\text{корр}}$ представляется суммой корреляций соответствующих пар МО (i, j обозначают хартри-фоковские спин-орбитали). В рамках метода ЛКАО-МО в этой сумме легко выделить межатомные и внутриаомные пары.

Хартри-фоковская волновая функция уже учитывает основные эффекты дальнегодействующего кулоновского взаимодействия, которые и обуславливают большие деформации атомов в молекуле. Остающаяся часть корреляции (в основном «динамического»

характера) является результатом действия близкодействующих флуктуирующих потенциалов [2]. Так что в молекулу переносится не полная энергия атомов, а корреляционная энергия, будучи более «локальным» свойством (после учета эффектов «исключения» и «почти вырождения»). В более ранних методах атомов в молекулах [8] имели дело главным образом с полными энергиями атомов, основываясь на представлениях о валентных связях.

Вообще говоря, для определения молекулярной корреляции по данным для отдельных атомов, а также для правильного описания областей перекрывания зарядов существует несколько возможных способов, но здесь мы обсудим лишь один из этих способов.

Исследуем волновую функцию с ограниченным базисом с помощью анализа заселенностей в методе ЛКАО-МО [9]. В этом методе вместо АО возникают члены $(AO)^2$ и $(AO) - (AO')$. Члены первого типа связаны с атомными заселенностями и характеризуют время, которое электронная пара проводит вблизи данного ядра. Члены второго типа включают два центра (AO) и (AO') ; они являются мерой заселенности областей перекрывания и характеризуют время, которое электроны проводят в области химической связи. Сумма атомных заселенностей и заселенностей областей перекрывания (последнюю условно распределяют между атомами по Малликену [9]) для данной АО дает эффективную атомную заселенность; эта величина показывает, как электроны распределяются между атомами, и учитывает заселенности областей перекрывания и взаимодействия электронов, находящихся на различных центрах. Таким образом, для вычисления молекулярной корреляционной энергии мы получаем возможность использовать значения атомных парных корреляционных энергий¹, вводя их как коэффициенты перед заселенностями.

Рассмотрим молекулу N_2 . Анализ заселенностей [10] для волновой функции по методу ЛКАО-МО с использованием ограниченного базиса [5] дает следующую картину заселенностей для каждого атома: $1s^{2,002} 2s^{1,794} 2p_{\sigma}^{1,205} 2p_{\pi}^{2,000}$. Мы видим, что некоторая доля $2s$ -электронов оказалась промотированной в $2p$ -электроны. Кроме того, в молекуле $2p$ -электроны оказываются спаренными, чего не было в атоме азота N; теперь имеется 1,602 пары p -электронов. Кроме того, согласно изложенному выше, энергия $\epsilon(2s^2)$ должна несколько увеличиться, а дробная доля заселенности для p -электронов немного уменьшиться из-за соседства незанятых орбиталей. Соответствующие значения $\epsilon(2s^2)$ следует определять

¹ В анализе заселенностей предполагается, что не только отдельные электроны, но также и пары электронов $\alpha\beta$ распределяются между атомами [3].

по атомным данным с помощью графического интерполяционного метода. Неизменяемые же «динамические» парные корреляции, такие, как $\epsilon(2p_z^2)$, можно взять прямо такими, как для атомов [4].

Описанный выше метод будем называть «методом заселенностей пар»; его удобно использовать, если нам известны волновые функции в методе ЛКАО-МО с ограниченной системой базисных орбиталей ССП. Заселенности изменяются, вероятно, не очень сильно при использовании расширенной базисной системы молекулярных орбиталей ССП (обзор недавних расчетов и соответствующую терминологию см. в статье [11]). Следует отметить, что часто расчеты оказываются нечувствительными к точной структуре используемых орбиталей; поэтому мы здесь и использовали заселенности, полученные при расчетах с ограниченным базисом.

Результаты применения методов I и II к расчету корреляционной энергии молекул обсуждаются ниже (см. также табл. 7а).

5. Результаты

Типичные результаты применения методов I и II к некоторым двухатомным и малым многоатомным молекулам, составленным из атомов второго периода, приведены в табл. 7а.

Во всех случаях при использовании метода I (модель атома с сокращенным остовом) в качестве остовов K_a и K_b принимали остоы $1s^2$. Поэтому эффекты «исключения» для $\epsilon(2s^2)$ учитывались автоматически при рассмотрении атома с сокращенным остовом, заменяющим молекулу. Таким образом, при применении метода I нужно было знать только хартри-фоковские и полные энергии для рассматриваемых атомов и для ионов типа He; использованные здесь хартри-фоковские результаты для атомов были взяты из работы Клементи [12].

В методе II (метод заселенностей пар) корреляцию $\epsilon(1s^2)$ также принимали равной энергии $E_{\text{корр}}$ для ионов типа He [12]. При определении $\epsilon(2s^2)$ была использована графическая интерполяция по данным Мак-Коя и Синаоглу [4]. Значения величин $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p^n)$ и $\epsilon(1s^2 - 2s^2)$, а также $\epsilon(2p_z^2) \cong -1,0$ эв были взяты из работы [4].

Анализ заселенностей, проведенный для волновой функции C_2 , построенной по методу ЛКАО-МО с использованием ограниченного базиса, дает для каждого атома C $1s^{2,000} 2s^{1,670} 2p_{z1}^{0,329} 2p_{\pi}^{2,000}$ [10]. Так как электроны могут иметь любые спины, то на каждую атомную орбиталь приходится половина от каждой пары электронов. Проводя анализ заселенностей для свободного атома и сравнивая его результаты с анализом заселенностей для атомов

в молекуле, мы сразу получаем следующее выражение для $E_{\text{корр}}$:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{корр}} = & 2 [0,835\epsilon(2s^2)_{\text{молек}} - \epsilon(2s^2)_{\text{атом}} + \\ & + \frac{(1,67-2)}{2} \epsilon(1s^2 \rightarrow 2s^2) + 0,1645\epsilon(2p_z^2) + \\ & + \epsilon(2p_{\pi}^2) + \frac{1,670 \cdot 2,329 - 4}{4} \epsilon(1s^2 2s^2 \rightarrow 2p^2)]. \quad (5) \end{aligned}$$

В приведенной формуле значения корреляционных энергий свободных атомов для занятых пар орбиталей, таких, как $\epsilon(1s^2)$ или $\epsilon(2p_z^2)$ и т. д., просто умножались на разницу молекулярных и атомных парных заселенностей при условии, что эти корреляции являются неизменяемыми при переходе от одного окружения к другому. В случае корреляции $\epsilon(2s^2)$ использовались различные значения для свободного атома и атома в молекуле. Межорбитальные корреляции определялись следующим образом: сначала находили их величину на одну орбиталь без учета спина, затем полученную величину умножали на дробное число электронов каждого типа, определяемое в анализе заселенностей. Так, например, атомная корреляция $1s-2p$ определяется непосредственно по энергии $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p^2)$ для атома С. Допускалось, что $\epsilon(1s^2 2s^2 - 2p^2) = \epsilon(2s^2 - 2p^2)$, и для значения корреляции спин-орбиталей бралась величина $1/4 \epsilon(2s^2 - 2p^2)$. Для атома С в молекуле мы имеем 2,33 $2p$ -спин-орбитали и 1,67 $2s$ -орбитали. Так что молекулярная корреляция $\epsilon(2s-2p)$ в расчете на один атом равна $\frac{1,67 \cdot 2,33}{4} \epsilon(2s^2 - 2p^2)$. Подставляя в формулу (5) значения парных корреляций из работы [4], получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{корр}} = & 2 [0,835 \cdot 1,1 - 0,457 - 0,165 \cdot 0,39 + 0,1645 + \\ & + 1,0 - 0,028 \cdot 2,317] = 2,99 \text{ эв.} \quad (6) \end{aligned}$$

Эта формула приведена здесь так подробно, чтобы было ясно, какую долю вносит каждый корреляционный эффект в энергию связи. Метод II очень легко применим к молекулам любого размера, если только, конечно, нам известны достаточно надежные коэффициенты перед АО в методе ЛКАО-МО (см. табл. 7а). Из табл. 7а видно, что, несмотря на большое различие методов I и II, эти методы, тем не менее, дают согласующиеся результаты. Наиболее важно учитывать корреляционную энергию для связей с небольшим ионным характером; это заключение подтверждает-

¹ Эта корреляция не является полностью «динамической». В случае состояний с незаполненными оболочками она содержит «наполовину внутреннюю» корреляцию (см. разд. I-7, а также работу [4]; «наполовину внутренняя» корреляция происходит от смешивания $2s2p - 2p'3d$). Таким образом, корреляция $2s - 2p$ несколько изменяется при переходе от системы к системе.

ся также результатами имеющихся хартри-фоковских расчетов F_2 [1].

Предсказываемые значения хартри-фоковских энергий в табл. 7а определялись на основе результатов метода II по формуле $E_{\text{ХФ}}(\text{мол}) = E_{\text{ХФ}}(\text{ат}) + D_e - \Delta E_{\text{корр}}(\text{метод II})$; при этом предполагалось, что релятивистской поправкой $\Delta E_{\text{релят}}$ можно пренебречь. Как видно из табл. 7а, получалось очень хорошее согласие с рассчитанными хартри-фоковскими молекулярными энергиями, причем предсказываемое нами значение лежит всегда ниже вычисленного, как это и должно быть.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wahl A. C., J. Chem. Phys., 41, 2600 (1964).
- 2a. Sinanoğlu O., Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.), 47, 1217 (1961).
- 2b. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействия, изд. «Мир», М., 1966.
3. Hollister C., Sinanoğlu O., J. Am. Chem. Soc., в печати.
4. McKoy V., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 41, 2689 (1964).
5. Ransil B. J., Rev. Mod. Phys., 32, 245 (1960).
6. Peters D., J. Chem. Soc., 2003 (1963).
7. Tuan D. F., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 41, 2677 (1964).
8. Moffitt W., Proc. Roy. Soc. (Lond.), A210, 245 (1951).
9. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955).
10. Fraga S., Ransil B. J., J. Chem. Phys., 34, 727 (1961).
11. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Ann. Revs. Phys. Chem., 15, 251 (1964).
12. Clementi E., J. Chem. Phys., 38, 996 (1962).
13. Ransil B. J., Rev. Mod. Phys., 32, 239, 245 (1960).
14. Duncan A. B. F., J. Chem. Phys., 27, 423 (1957).
15. Ellison F., Shull H., J. Chem. Phys., 23, 2348 (1955).
16. Clementi E., J. Chem. Phys., 34, 1468 (1961).
17. Clementi E., McLean A. D., J. Chem. Phys., 36, 563 (1962).
18. Gaydon A. G., Dissociation Energies, Chapman and Hall, London, 1953; имеется русский перевод I издания: Гейдон А., Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
19. Brewer L., Hicks W. T., Krikorian O. H., J. Chem. Phys., 36, 182 (1962).
20. Gunn S. R., Green K. G., J. Phys. Chem., 65, 779 (1961).
21. Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand, New York, 1955; имеется русский перевод I издания: Герцберг Г., Строение и спектры двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
22. Greenshields J. B., в печати.
23. Cade P. E., Wahl A. C., Roothaan C. C. J., J. Chem. Phys., 41, 2578 (1964).
24. Cade P. E., Huo W., J. Chem. Phys., 45, 1063 (L) (1966).
25. Joshi B. D., J. Chem. Phys., 44, 3627 (1966).

1-7. Электронная корреляция в системах с незаполненными оболочками

Г. Дж. Силверстоун и О. Синаноглу

1. Введение

В атомах и молекулах с заполненными оболочками электроны в основном группируются в пары. В работах [1—4] развита детальная многоэлектронная теория для систем с заполненными оболочками; эта теория прилагалась к изучению элементов второго периода (см. работы [3, 5, 6]).

Для состояний с заполненными оболочками соответствующие хартри-фоксовские волновые функции представляют собой отдельные слэтеровские детерминанты, построенные из соответствующих спин-орбиталей; при этом энергия каждого детерминанта не совпадает с энергией какого-либо другого детерминанта (отсутствие вырождения). Заполненные оболочки характерны для основных состояний большинства молекул и атомов типа He, Be, Ne, Mg и т. д. Однако, кроме основных состояний, имеются многие другие важные состояния атомов и молекул — это состояния с незаполненными, т. е. открытыми, оболочками; такие состояния необходимо рассматривать, например, при изучении электронных спектров, возбужденных состояний, состояний радикалов, триплетных состояний, молекул в состоянии, близком к диссоциации, и т. д.

Теория, развитая применительно к замкнутым (заполненным) оболочкам, не может быть без изменений использована в случае открытых оболочек (открытой оболочкой мы называем незаполненную, или незамкнутую, оболочку), так как при наличии открытых оболочек, во-первых, появляются корреляции нового типа, не существующие в случае замкнутых оболочек; а во-вторых, выбор спин-орбиталей, к которым должны быть ортогональны парные функции, затрудняется, когда соответствующие спин-орбитали только частично заняты в хартри-фоксовской волновой функции для открытых оболочек¹.

¹ Теория замкнутых оболочек применима для состояний с открытыми оболочками в тех случаях, когда эти состояния можно представить однодетерминантными волновыми функциями [5, 6], и при условии, что влиянием корреляционных эффектов на отдельные орбитали, т. е. величинами \hat{J}_i , можно пренебречь. Обычно основные состояния атомов согласуются с правилами Гунда, и мы имеем такого рода однодетерминантные состояния в качестве основных состояний атомов, например 3P для C, 4S для N, 3P для O, 2P для F и т. д. Однако, строго говоря, и в этих случаях необходимо прибегать к теории для открытых оболочек.

Ниже мы попытаемся обобщить многоэлектронную теорию, развитую применительно к замкнутым оболочкам, на случай открытых оболочек. Такое обобщение необходимо, например, при обсуждении межмолекулярных сил; так, для составления правильной волновой функции системы из двух двухатомных молекул, находящихся на большом расстоянии друг от друга, требуются по крайней мере два детерминанта. Ниже мы остановимся только на чисто физической стороне корреляционных эффектов в системах с открытыми оболочками, а также укажем на сходство и различие их с корреляционными эффектами в атомах с замкнутыми оболочками. Математические детали излагаемой здесь теории для открытых оболочек читатель может найти в серии статей, ссылки на которые даны в работе [7].

2. Многоэлектронная теория для замкнутых оболочек

Приближенно многоэлектронная волновая функция ψ для состояния с замкнутыми оболочками представляется единственным слэтеровским детерминантом Φ_0 , составленным из N спин-орбиталей, которые мы будем здесь обозначать с помощью индекса $i = 1, 2, \dots, N$. Обозначим далее \mathcal{A} — оператор антисимметризации N -электронных волновых функций, χ — оставшаяся часть функции ψ , возникающая при выделении из нее функции Φ_0 . Тогда

$$\Phi_0 = \mathcal{A}(12 \dots N), \quad (1)$$

$$\psi = \Phi_0 + \chi, \quad (2)$$

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1, \quad (3)$$

$$\langle \Phi_0 | \chi \rangle = 0. \quad (4)$$

Для поправочной функции χ , строго описывающей все корреляционные эффекты в системе, можно написать совершенно точную формулу [1, 8]

$$\chi = \mathcal{A} \left\{ (123 \dots N) \left[\sum_{i=1}^N \frac{\hat{f}_i}{(i)} + (2!)^{-1/2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{\hat{U}'_{ij}}{(ij)} + \right. \right. \\ \left. \left. + (3!)^{-1/2} \sum_{1 \leq i < j < k \leq N} \frac{\hat{U}'_{ijk}}{(ijk)} + \dots + (N!)^{-1/2} \frac{\hat{U}'_{123 \dots N}}{(123 \dots N)} \right] \right\}, \quad (5)$$

где \hat{f}_i — орбитальные функции; \hat{U}'_{ij} , \hat{U}'_{ijk} , ..., $\hat{U}'_{123 \dots N}$ — различные корреляционные функции, причем все эти функции ортогональны ко всем N исходным спин-орбиталям k :

$$\langle \hat{U}'_{ij \dots l}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_l) | k(\mathbf{x}_l) \rangle_{\mathbf{x}_l} = 0, \quad (6)$$

где $k = 1, 2, \dots, N$ ($\langle \rangle_{x_i}$ означает интегрирование по переменной x_i). Функции $\hat{U}_{ij\dots k}$ являются антисимметричными функциями

$$\begin{aligned} \hat{U}_{i\dots j\dots k\dots l}(x_i, \dots, x_j, \dots, x_k, \dots, x_l) = \\ = -\hat{U}_{i\dots j\dots k\dots l}(x_i, \dots, x_k, \dots, x_j, \dots, x_l). \end{aligned} \quad (7)$$

С помощью функции \hat{f}_i в выражении (5) учитывается влияние поля всех других электронов (сверх влияния того поля электронов, которое уже учтено в ϕ_0) на спин-орбитали i . Когда детерминант ϕ_0 построен на хартри-фоковских орбиталях, то в первом порядке все \hat{f}_i обращаются в нуль (по теореме Бриллюэна). Другими словами, в этом случае для хартри-фоковских орбиталей в первом порядке обращается в нуль «средняя поляризация орбиталей» [9] (сами функции \hat{f}_i , конечно, не равны нулю [1]).

Оценки, проведенные нами в ряде случаев, показывают, что влияние функций \hat{f}_i на величину корреляционной энергии обычно пренебрежимо мало во всех порядках [3]. Функции \hat{f}_i надо учитывать только в тех случаях, когда из-за вырождения мы не можем пользоваться в качестве исходного только одним хартри-фоковским детерминантом. Так, например, для молекулы H_2 при больших значениях R конфигурации $1\sigma_g^2$ и $1\sigma_u^2$ становятся вырожденными и вкладами функций \hat{f}_i уже нельзя пренебрегать [3]. Но, как правило, $\hat{f}_i \approx 0$, и, когда мы имеем дело с χ для случая замкнутых оболочек, мы можем смело опускать члены с \hat{f}_i .

Основные корреляционные эффекты в χ связаны с парными корреляционными функциями \hat{U}_{ij} . Взаимодействие двух электронов, имеющих спин-орбитали i и j , описывается флуктуационным потенциалом m_{ij} и приводит к «рассеянию» в состояние \hat{U}_{ij} . Взаимодействие m_{ij} является кулоновским взаимодействием $g_{ij} = 1/r_{ij}$, видоизмененным из-за наличия эффектов «погружения» и «исключения», которые связаны с влиянием хартри-фоковского фона¹ электронов на рассматриваемую пару электронов.

$$m_{ij} = g_{ij} - \bar{S}_i(i) - \bar{S}_j(i) - \bar{S}_i(j) - \bar{S}_j(j) + J_{ij} - K_{ij}^*, \quad (8)$$

$$\bar{S}_i(x_k) = \langle i(x_i) | g_{ik} (1 - P_{ik}) i(x_i) \rangle_{x_i}, \quad (9)$$

$$J_{ij} = \langle ij | g_{ij} ij \rangle, \quad (10)$$

$$K_{ij}^* = \langle ij | g_{ij} ji \rangle. \quad (11)$$

Поскольку m_{ij} равно разности истинного и усредненного кулоновских потенциалов, то область его проявления оказывается малой;

¹ Термин «хартри-фоковский фон» означает здесь совокупность N спин-орбиталей $1, 2, \dots, N$ [1, 9].

это близкодействующее взаимодействие [1]. Вследствие близкодействующего характера потенциала m_{ij} , а также принципа Паули тройные, четверные и т. д. корреляции в χ оказываются пренебрежимо малыми.

Корреляционная функция \hat{U}_{ij} входит в χ как через \hat{U}'_{ij} , так и через \hat{U}'_{iklj} , \hat{U}'_{ihlmn} и т. д. Например, \hat{U}'_{iklj} содержит несвязную группу $\hat{U}_{ij}\hat{U}_{kl}$, которая описывает коррелированную пару электронов ij и коррелированную пару kl . (Штрихи при n -электронных корреляционных функциях означают, что они включают в себя несвязные группы электронов.)

В многоэлектронной теории, развиваемой в случае замкнутых оболочек, принимается, что приближенно χ может быть составлена только из парных корреляционных функций и несвязных групп этих парных функций. (Мы будем обозначать строчными буквами u_{ij} приближенные парные корреляционные функции, оставляя прописные буквы U_{ij} для обозначения точных парных корреляционных функций.) Таким образом,

$$\begin{aligned} \chi'_s = \mathcal{A} \left\{ (123 \dots N) \left[2^{-1/2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{\hat{u}_{ij}}{(ij)} + \right. \right. \\ \left. + 2^{-1} \sum_{\substack{1 \leq i < j \leq N \\ (i < k; i, j \neq k, l)}} \sum_{1 \leq k < l \leq N} \frac{\hat{u}_{ij}\hat{u}_{kl}}{(ijkl)} + \right. \\ \left. + 2^{-3/2} \sum_{\substack{1 \leq i < j \leq N \\ (i < k < m; i, j \neq k, l \neq m, n)}} \sum_{1 \leq k < l \leq N} \sum_{1 \leq m < n \leq N} \frac{\hat{u}_{ij}\hat{u}_{kl}\hat{u}_{mn}}{(ijklmn)} + \dots \right] \left. \right\}. \quad (12) \end{aligned}$$

Функция (12) используется затем в рамках вариационного метода в качестве пробной волновой функции в выражении

$$E \leq E'_s = \frac{\langle \Psi | H \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (13)$$

Корреляционная энергия при этом оказывается равной сумме парных корреляционных энергий и (малого) остатка.

$$E_{\text{норр}} = E - E_{\text{хФ}} \leq \sum_{i < j}^N \tilde{e}_{ij} + \frac{R'}{D'}, \quad (14)$$

$$D' = 1 + \langle \chi'_s | \chi'_s \rangle = \quad (15)$$

$$= 1 + \sum_{i < j}^N \langle \hat{u}_{ij} | \hat{u}_{ij} \rangle + O(|\hat{u}_{ij}|^4). \quad (16)$$

Парные корреляционные энергии определяются следующими выражениями:

$$\tilde{\epsilon}_{ij} = \tilde{\epsilon}_{ij} D_{ij} / D' \approx \quad (17)$$

$$\approx \tilde{\epsilon}_{ij} / (1 + \langle \hat{u}_{ij} | \hat{u}_{ij} \rangle), \quad (18)$$

$$D_{ij} = 1 + \sum_{\substack{k \leq l \\ (k, l \neq i, j)}} \langle \hat{u}_{kl} | \hat{u}_{kl} \rangle + O(|\hat{u}_{kl}|^4), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{ij} = & 2 \langle B(ij) | g_{ij} \hat{u}_{ij} \rangle + \\ & + \langle \hat{u}_{ij} | (h_i^0 + h_j^0 + V_i + V_j - \epsilon_i - \epsilon_j + m_{ij}) \hat{u}_{ij} \rangle, \end{aligned} \quad (20)$$

где h_i^0 — одноэлектронный гамильтониан взаимодействия с голыми ядрами; V_i — хартри-фоковский потенциал, действующий на i -й электрон; ϵ_i — хартри-фоковская энергия i -й орбитали:

$$V_i = \sum_{j=1}^N \bar{S}_j(i), \quad (21)$$

$$(h_i^0 + V_i) | i \rangle = \epsilon_i | i \rangle; \quad (22)$$

B — двухэлектронный оператор антисимметризации

$$B = (1 - P_{12}) / \sqrt{2}. \quad (23)$$

Остаток R'/D' включает в себя вклад трех- и четырехэлектронных групп [1, 4]; по приближенным оценкам он составляет не более 10% величины парной корреляционной энергии в атомах и молекулах; обычно же этот вклад значительно меньше (см. введение к этому тому).

Подробности изложенной многоэлектронной теории для замкнутых оболочек читатель может найти в недавних обзорных статьях [4, 10]; приложения этой теории к теории π -электронных систем с замкнутыми оболочками, к теории атомов и двухатомных молекул, к теории межмолекулярных сил изложены в разд. I-2, I-6, III-2.

Теперь мы перейдем к изложению обобщения теории на случай открытых оболочек.

3. Варианты метода Хартри—Фока для состояний с открытыми оболочками

Существует несколько способов составления волновых функций для состояний с открытыми оболочками [10, 11]; мы выберем один из них, наиболее подходящий для развития корреляционной теории.

Под «состоянием системы с открытыми оболочками» мы понимаем в данном случае такое состояние, которое вырождено и которое в нулевом приближении описывается линейной комбинацией по крайней мере двух слэтеровских детерминантов. Например, правильная нулевая волновая функция для атома С, находящегося в состоянии 1S , является линейной комбинацией трех детерминантов:

$$\varphi_0(^1S-C) = 3^{-1/2} \mathcal{A} [1s^2 2s^2 (2p_x^2 + 2p_y^2 + 2p_z^2)]. \quad (24)$$

Нулевая функция вырожденного состояния 1D ($L_z = 2$) атома С описывается единственным детерминантом, хотя эта функция вырождена еще с четырьмя другими функциями ($L_z = 1, 0, -1, -2$):

$$\varphi_0(^1D-C, L_z = 2) = \mathcal{A} (1s^2 2s^2 2p_x^2). \quad (25)$$

В нашем определении мы будем касаться не только настоящих вырожденных случаев, но также и случаев, когда имеется «почти вырождение» и когда при этом соответствующая нулевая функция составляется из двух и более детерминантов. Так, например, для молекулы H_2 при больших расстояниях R мы имеем (см. статью [3])¹

$$\varphi_0(H_2; \text{большие } R) = C_1 \mathcal{A} (1\sigma_g^2) + C_2 \mathcal{A} (1\sigma_u^2). \quad (26)$$

Можно указать другие важные примеры состояний с открытыми оболочками: все дублетные состояния в радикалах, все триплетные состояния, большинство возбужденных состояний в атомах и молекулах и т. д.

В неограниченном методе Хартри — Фока имеется единственный детерминант φ_0 , который составляется из спин-орбиталей, для которых разрешается использовать метод «различные орбитали для разных спинов». Свойства симметризации функции φ_0 неограниченного метода Хартри — Фока могут, однако, сильно отличаться от свойств полной функции ψ . Взяв функцию φ_0 , полученную по неограниченному методу Хартри — Фока, и должным образом спроектировав ее, всегда можно получить функцию с правильной симметрией. Но, конечно, эта функция не будет уже экстремальной. В методе, который мы здесь назовем проекционным неограниченным методом Хартри — Фока (иногда этот метод называется расширенным методом Хартри—Фока [12]), поступают иначе: сначала производят проектирование пробной волновой функции φ_0 и лишь потом минимизируют ее энергию. Так получается волновая функция, которая обладает экстремаль-

¹ В рамках теории для замкнутых оболочек в этом случае второе слагаемое в выражении (26) повело бы к «нединамическому» корреляционному эффекту; оказалось бы также, что функциями \hat{f}_i нельзя пренебрегать [3].

ным свойством. Однако орбитали проекционного неограниченного метода Хартри — Фока не будут орбиталями должной симметрии. Кроме того, проекционный неограниченный метод Хартри — Фока очень трудно применять в конкретных расчетах.

Ряд методов — метод эквивалентных ограничений и ограничений по симметрии [13], метод средней энергии конфигурации [14] и предложенный Рутаном метод средней энергии LS -мультиплета [15] — в отличие от расширенного метода Хартри — Фока приводит к орбиталим должной симметрии; кроме того, приближенная функция ϕ_0 имеет в них те же свойства симметрии, что и полная функция ψ . В перечисленных методах наименьшей энергией обладает волновая функция ϕ_0 , построенная по методу Рутана [15]. Волновые функции ϕ_0 первых двух методов не обязательно являются экстремальными. Иногда все три метода приводят к близким результатам [13]—[15], хотя в других случаях наблюдаются сильные расхождения [16]. Существует также предложенный Лефевром метод [17], в котором получается волновая функция ϕ_0 , близкая к рутановской; имеются и другие методы, рассматриваемые в разд. II-3, II-5 в первом томе. Недавно появились новые работы по теории Рутана [18 а, б] (об этих работах, а также о результатах расчетов см. в книге [10]). Методы рутановского типа мы будем называть ограниченными хартри-фоковскими методами (ОХФ).

Волновая функция ϕ_0 в ограниченном методе Хартри — Фока строится следующим образом:

1) сначала выбирают некоторую конечную систему M спин-орбиталей $i(\mathbf{x})$ (где $i = 1, 2, \dots, M$), обладающих правильной симметрией;

2) далее выбирают некоторую N -электронную конфигурацию (по терминологии теории атомов) для данных M спин-орбиталей и составляют для нее функцию

$$\Phi_{\text{ОХФ}} = \sum_{K=1}^{\mathcal{K}} C_K \Delta_K, \quad (27)$$

$$\Delta_K = \mathcal{A} [k_1(\mathbf{x}_1) k_2(\mathbf{x}_2) \dots k_N(\mathbf{x}_N)], \quad (28)$$

где индекс K означает номера отдельных детерминантов Δ_K и пробегает значения от 1 до \mathcal{K} ; коэффициенты C_K полностью определяются по соображениям симметрии; в выражении (28) орбитали нумеруются в возрастающем порядке $k_1 < k_2 < \dots < k_N$;

3) наконец, определяют спин-орбитали из условия экстремальности выражения

$$E_{\text{ОХФ}} = \langle \Phi_{\text{ОХФ}} | H | \Phi_{\text{ОХФ}} \rangle / \langle \Phi_{\text{ОХФ}} | \Phi_{\text{ОХФ}} \rangle, \quad (29)$$

где можно рассматривать только ограниченные изменения спин-орбиталей. (Термин «ограниченные» означает здесь, что s -орбитали при таких изменениях остаются s -орбиталями, орбитали $1s\alpha$ и $1s\beta$ обязательно имеют одну и ту же пространственную функцию, орбитали $2p_x$ и $2p_y$ имеют одинаковую радиальную функцию и т. д. Так что свойства симметрии как спин-орбиталей, так и пробной функции $\Phi_{00\Phi}$ сохраняются в процессе варьирования.)

Более общую пробную волновую функцию, тоже обладающую такими же свойствами симметрии, как и точная функция ψ , для которой соответствующие орбитали являются орбиталями с правильной симметрией, можно получить в *обобщенном ограниченном методе Хартри — Фока*¹ (ООХФ). Волновая функция в этом методе составляется таким же образом, как волновая функция в ограниченном методе Хартри — Фока, только теперь при составлении функции $\Phi_{00\Phi}$ надо учитывать вклады от всех N -электронных конфигураций, которые можно составить из данных M спин-орбиталей:

$$\Phi_{00\Phi} = \sum_{K=1}^{\binom{M}{N}} C_K \Delta_K. \quad (30)$$

Неопределенные коэффициенты перед этими конфигурациями выбираются согласно условиям стационарности выражения

$$E_{00\Phi} = \langle \Phi_{00\Phi} | H | \Phi_{00\Phi} \rangle / \langle \Phi_{00\Phi} | \Phi_{00\Phi} \rangle. \quad (31)$$

(В общем случае число N -электронных детерминантов, которые могут быть образованы на основе M спин-орбиталей, определяется формулой $\frac{M}{N} = \frac{M!}{M!(M-N)!}$. В силу соображений симметрии многие C_K оказываются равными нулю.)

Какой же из указанных методов Хартри — Фока для открытых оболочек наиболее пригоден в качестве основы для построения многоэлектронной теории систем с открытыми оболочками? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо принять во внимание следующее. Во-первых, надо выбрать такой метод, в котором Φ_0 имеет те же свойства симметрии, что и точная функция ψ ; тогда не придется с помощью функции χ вводить поправку на неправильную симметрию функции Φ_0 . Во-вторых, в выбранном методе исходные спин-орбитали должны иметь нужную симметрию с самого начала. В-третьих, функция Φ_0 должна обладать свойствами экстремальности, чтобы избежать преобразования

¹ В некоторых вариантах этого метода учитываются не все конфигурации, а только те, которые сильно взаимодействуют с основной конфигурацией [19a—e].

(с помощью функции χ) исходной φ_0 в лучшую (с точки зрения вариационного принципа) φ_0 . В-четвертых, выбранный метод должен давать такого вида функцию φ_0 , чтобы она позволяла легко рассматривать случаи «почти вырождения».

Как функция $\varphi_{\text{оф}}$, так и функция $\varphi_{\text{ооф}}$ удовлетворяют первым трем требованиям, однако только вторая функция $\varphi_{\text{ооф}}$ может использоваться при наличии резонансов, связанных с эффектами «почти вырождения». Кроме того, имеется еще одно соображение [7], касающееся несвязных групп, которое заставляет без дальнейших колебаний выбрать именно функцию $\varphi_{\text{ооф}}$ в качестве основы для многоэлектронной теории систем с открытыми оболочками¹.

«Нединамические» и внутренние корреляции. Сравним друг с другом функции $\varphi_{\text{ооф}}$ и $\varphi_{\text{оф}}$ для термина 3P атома углерода C:

$$\varphi_{\text{оф}}(^3P-C) = \mathcal{A} \{ (1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha)(2s\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha) \}, \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{ооф}}(^3P-C) = \mathcal{A} \{ & C_1 (1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha)(2s\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha) + \\ & + C_2 (1s\alpha)(1s\beta)(2p_-\alpha)(2p_+\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha) + \\ & + C_3 (2p_-\alpha)(2p_+\beta)(2s\alpha)(2s\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha) + \\ & + C_4 \frac{(1s\alpha)(2s\beta) + (2s\alpha)(1s\beta)}{\sqrt{2}} (2p_-\alpha)(2p_+\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha) \}. \end{aligned} \quad (33)$$

Разумеется, $|C_1| > |C_2| \gg |C_4| > |C_3|$. Основное различие функций $\varphi_{\text{ооф}}$ и $\varphi_{\text{оф}}$ определяется «нединамической» $2s^2$ -корреляцией [слагаемое с C_2 в формуле (33)] [6]. Последние два слагаемых в формуле (33) математически сходны со слагаемым для $2s^2$ -корреляции; однако они имеют значительно меньшую величину и для нас неважны. Таким образом, в случае $\varphi_{\text{ооф}}$ «нединамическая» корреляция уже учтена в φ_0 , в то время как в случае функции $\varphi_{\text{оф}}$ эта «нединамическая» корреляция учитывается в χ .

Рассматриваемую совокупность M спин-орбиталей будем называть хартри-фоковским фоном. Хартри-фоковский фон для открытых оболочек является распределением, не заполненным электронами. В отличие от $\varphi_{\text{оф}}$ функция $\varphi_{\text{ооф}}$ включает в себя корреляции, которые являются внутренними для хартри-фоковского фона. Оставшиеся внутренние корреляции, не включенные

¹ Ранее предлагалось в качестве φ_0 взять функцию, полученную по методу средней энергии конфигурации (см. [4]). У такой функции имеется преимущество, что для всех мультиплетов данной конфигурации орбитали одинаковы. Однако поправки $\hat{f}_i(XF)$, требующиеся для такой функции φ_0 , как оказалось, не всегда могут считаться малыми (см. разд. А — 1b в [10]).

в $\Phi_{00\text{ХФ}}$, по-видимому, малы, ибо $\Phi_{00\text{ХФ}}$ — функция, которая выбирается согласно методу ССП. Внутренние корреляции являются обобщениями «нединамических» корреляций, и основное физическое различие $\Phi_{00\text{ХФ}}$ и $\Phi_{0\text{ХФ}}$ именно и состоит в том, что первая учитывает внутренние корреляции.

Расчет $\Phi_{00\text{ХФ}}$ в случае пригодности ограниченного метода Хартри — Фока. Функция $\Phi_{00\text{ХФ}}$, конечно, может быть рассчитана с помощью вариационного метода. Однако функция $\Phi_{0\text{ХФ}}$ и соответствующие орбитали ограниченного метода Хартри — Фока, определенные из решения псевдосообственной системы уравнений, часто бывают уже заранее известны [15, 16, 18]. В настоящее время существуют стандартные программы для расчетов на электронных вычислительных машинах атомов и двухатомных молекул [16], а также для расчетов π -электронных систем [20] по Рутану. Поэтому, когда можно ожидать, что функция $\Phi_{0\text{ХФ}}$ является хорошим приближением, в качестве орбиталей обобщенного ограниченного метода Хартри — Фока приближенно можно взять орбитали ограниченного метода Хартри — Фока. Величину коэффициентов C_K при $K > \mathcal{K}$ в (30) можно оценить по методу конфигурационного взаимодействия, который учитывает «почти вырождение». Такого рода расчет эквивалентен учету внутренних корреляций (по отношению к $\Phi_{0\text{ХФ}}$), т. е. расчету функции $\chi_{\text{внутр}}^{\text{ОХФ}}$. Таким образом, можно считать, что

$$\Phi_{00\text{ХФ}} \approx (\Phi_{0\text{ХФ}} + \chi_{\text{внутр}}^{\text{ОХФ}}) / (1 + \langle \chi_{\text{внутр}}^{\text{ОХФ}} | \chi_{\text{внутр}}^{\text{ОХФ}} \rangle)^{-1}, \quad (34)$$

причем формула (34), вероятно, является хорошим приближением, например, для атомов элементов второго периода.

Излагаемая ниже корреляционная теория основывается формально на функции $\Phi_{00\text{ХФ}}$, однако фактически она часто численно опирается на функцию $\Phi_{0\text{ХФ}}$ [ввиду соотношения (34)], когда ограниченный метод Хартри — Фока оказывается пригодным. Точные расчеты функции $\Phi_{00\text{ХФ}}$ необходимо проводить только в случаях «почти вырождения», например для H_2 при больших расстояниях R между атомами.

Функции $\Phi_{0\text{ХФ}}$, $\Phi_{00\text{ХФ}}$ и теорема Бриллюэна. Теорема Бриллюэна неприменима к функциям $\Phi_{0\text{ХФ}}$ и $\Phi_{00\text{ХФ}}$; в общем случае матричные элементы энергии для одновозбужденных детерминантов не обращаются в нуль. Справедливой оказывается обобщенная теорема Бриллюэна, согласно которой матричные элементы энергии для линейных комбинаций одновозбужденных детерминантов при ограниченном изменении спин-орбиталей обращаются в нуль. Другие линейные комбинации, которые непосредственно затрагивают функции $\Phi_{0\text{ХФ}}$ или $\Phi_{00\text{ХФ}}$, — это члены, стремящиеся превратить ограниченную функцию Φ_0 в неограничен-

ную функцию, т. е. члены, нарушающие сохранение спина («спиновая поляризация») или симметрии («симметричная поляризация»).

Пример: Литий. Поясним модифицированную теорему Бриллюэна на примере терма 2S основного состояния Li. В этом случае хартри-фоковское распределение состоит из орбиталей $1s\alpha$, $1s\beta$, $2s\alpha$, $2s\beta$, и оба метода Хартри — Фока (ограниченный и обобщенный ограниченный) оказываются идентичными:

$$\varphi_0(\text{Li}) = \mathcal{A} \{ (1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha) \} = \quad (35)$$

$$= \varphi_{\text{ооф}} = \quad (36)$$

$$= \varphi_{\text{оооф}}. \quad (37)$$

При этом спин-орбитали являются собственными функциями эффективного одноэлектронного гамильтониана

$$V_R(\text{Li}) = (2J_{1s} - K_{1s}) - \frac{1}{2} (2J_{2s} - K_{2s}) + \left(|1s\rangle \langle 1s| + \frac{1}{2} |2s\rangle \langle 2s| \right) \times \\ \times (2J_{2s} - K_{2s}) + (2J_{2s} - K_{2s}) \left(|1s\rangle \langle 1s| + \frac{1}{2} |2s\rangle \langle 2s| \right), \quad (38)$$

где J_i и K_i — обычные кулоновский и обменный операторы для орбитали i . По сравнению с тем, как входят кулоновский и обменный операторы в оператор потенциала ССП V_i для случая замкнутых оболочек в формуле (24), здесь, в случае открытых оболочек, эти операторы входят необычно.

Функция φ_0 не смешивается с функциями, описывающими такие одновозбужденные состояния, как $2s \rightarrow ns$ или $1s\alpha \rightarrow ns\alpha$, $1s\beta \rightarrow ns\beta$:

$$\varphi_1 = \mathcal{A} (1s\alpha)(1s\beta)(ns\alpha), \quad (39)$$

$$\varphi_2 = \mathcal{A} \{ (1s\alpha)(ns\beta)(2s\alpha) + (ns\alpha)(1s\beta)(2s\alpha) \}, \quad (40)$$

$$\langle \varphi_0 | H | \varphi_1 \rangle = 0, \quad (41)$$

$$\langle \varphi_0 | H | \varphi_2 \rangle = 0. \quad (42)$$

φ_0 смешивается с функцией φ_3 :

$$\varphi_3 = \mathcal{A} \left\{ (1s)(ns)(2s) \frac{\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha - 2\alpha\alpha\beta}{\sqrt{6}} \right\}, \quad (43)$$

$$\langle \varphi_0 | H | \varphi_3 \rangle = \frac{3}{\sqrt{6}} \langle (1s)(2s) | g_{12} | (2s)(ns) \rangle (\neq 0). \quad (44)$$

Функция φ_3 описывает «спиновые поляризационные» поправки к орбитали $1s$ ($1s\alpha \rightarrow 1s\alpha - ns\alpha$, $1s\beta \rightarrow 1s\beta + ns\beta$). Отметим, что функция φ_3 обладает нужной симметрией 2S .

4. Построение многоэлектронной волновой функции в случае открытых оболочек

Примем $\Phi_0 = \Phi_{00}\chi\Phi$; наша задача теперь — найти удобное выражение для поправки χ [см. формулы (2) — (4), (5) и (12)]. Чтобы понять, какие корреляционные эффекты являются важными в случае открытых оболочек, рассмотрим сначала уравнение Шрёдингера первого порядка для функции $\chi^{(1)}$. Затем, находя по корреляционным эффектам первого порядка соответствующие им эффекты во всех порядках и учитывая соответствующие несвязные группы, мы получим искомое выражение для вариационной многоэлектронной функции χ .

В случаях, когда эффективным оказывается рутановский вариант метода Хартри — Фока, или ограниченный метод Хартри — Фока, соответствующие орбитали являются собственными функциями одноэлектронного гамильтониана $F = h^0 + V_R$, а функция $\Phi_{00}\chi\Phi$ является собственной функцией некоторого гамильтониана H_0 . Последнее обстоятельство существенно упрощает расчеты первого порядка, если исходить из функции $\Phi_{00}\chi\Phi$, а не из функции $\Phi_{00}\chi\Phi$.

Рассмотрим теорию возмущений, исходя из функции $\Phi_{00}\chi\Phi$, а затем покажем, как изменяется выражение для $\chi^{(1)}$, полученное для функции $\Phi_{00}\chi\Phi$, при переходе от $\Phi_{00}\chi\Phi$ к $\Phi_{00}\chi\Phi$.

Волновая функция, основывающаяся на рутановском методе ССП в первом порядке теории возмущений

Нулевая функция $\Phi_{00}\chi\Phi$ является собственной функцией H_0 с собственным значением E_0 :

$$H_0\Phi_{00}\chi\Phi = E_0\Phi_{00}\chi\Phi, \quad (45)$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N [h_i^0 + V_R(i)], \quad (46)$$

$$H_1 = \sum_{i < j}^N g_{ij} - \sum_{i=1}^N V_R(i), \quad (47)$$

$$[h_i^0 + V_R(i)] |i\rangle = \epsilon_i |i\rangle. \quad (48)$$

Для волновой функции первого порядка $\chi^{(1)}$ имеем уравнение

$$(H_0 - E_0) \chi^{(1)} = -(1 - |\Phi_{00}\chi\Phi\rangle \langle \Phi_{00}\chi\Phi|) H_1 |\Phi_{00}\chi\Phi\rangle. \quad (49)$$

Формальное решение уравнения (49) приводится в работе [7]; мы здесь приведем только результаты:

$$\Psi_{\text{OXF}} = \sum_{K=1}^{\mathcal{K}} C_K \Delta_K, \quad (50)$$

$$\chi^{(1)} = \chi_{\text{внутр}}^{(1)} + \chi_{\text{внешн}}^{(1)}, \quad (51)$$

$$\chi_{\text{внутр}}^{(1)} = \sum_{L=\mathcal{K}+1}^{\binom{M}{N}} \frac{\langle \Delta_L | H_1 \Psi_{\text{OXF}} \rangle}{E_0 - E_L} \Delta_L = \quad (52)$$

$$= \sum_{L=\mathcal{K}+1}^{\binom{M}{N}} C_L^{(1)} \Delta_L, \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{внешн}}^{(1)} = & \sum_{K=1}^{\mathcal{K}} C_K \mathcal{A} \left\{ (k_1 k_2 \dots k_N) \left[\sum_{a=1}^N \frac{\hat{f}_{k_a}^{(1)(K)}}{(k_a)} + \right. \right. \\ & + \sum_{1 \leq a < b \leq N} \sum_{l=1}^M \frac{l \hat{f}_{k_a k_b}^{(1)l}}{(k_a k_b)} + \left. \sum_{1 \leq a < b \leq N} \frac{\hat{u}_{k_a k_b}^{(1)}}{\sqrt{2} (k_a k_b)} \right] \Big\} = \quad (54) \\ & \quad (l \neq k_1, k_2, \dots, k_N) \end{aligned}$$

$$= \sum_{K=1}^{\mathcal{K}} C_K \chi_K^{(1)}, \quad (55)$$

$$\hat{f}_{k_a}^{(1)(K)} = (\varepsilon_{k_a} - h^0 - V_R)^{-1} Q_1 \left(\sum_{b=1}^N \bar{S}_{k_b} - V_R \right) |k_a\rangle, \quad (56)$$

$$\hat{f}_{k_a k_b}^{(1)l} = (\varepsilon_{k_a} + \varepsilon_{k_b} - \varepsilon_l - h^0 - V_R)^{-1} Q_1 [l | g_{12} | k_a \rangle k_b - \langle l | g_{12} | k_b \rangle k_a], \quad (57)$$

$$\hat{u}_{k_a k_b}^{(1)} = [\varepsilon_{k_a} + \varepsilon_{k_b} - h^0(1) - h^0(2) - V_R(1) - V_R(2)]^{-1} Q_2 g_{12} |B(k_a k_b)\rangle, \quad (58)$$

$$Q_1 = 1 - \sum_{j=1}^M |j\rangle \langle j|, \quad (59)$$

$$Q_2 = 1 - \sum_{j=1}^M [|j(1)\rangle \langle j(1)| + |j(2)\rangle \langle j(2)|] + \sum_{1 \leq i < j \leq M} |B(ij)\rangle \langle B(ij)|. \quad (60)$$

Сделаем теперь ряд замечаний в отношении функции $\chi^{(1)}$. Эта функция естественным образом распадается на сумму $\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$ и $\chi_{\text{внешн}}^{(1)}$ [формула (51)], причем

$$\langle \chi_{\text{внутр}}^{(1)} | \chi_{\text{внешн}}^{(1)} \rangle = 0. \quad (61)$$

Функция $\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$ описывает корреляцию в незаполненной части хартри-фоковского фона; функция $\chi_{\text{внешн}}^{(1)}$ описывает корреляции, при которых по крайней мере один электрон выходит за пределы хартри-фоковского фона. Имеются корреляционные функции трех типов [см. формулы (56) — (58)], входящие в $\chi_{\text{внешн}}^{(1)}$; каждая из них ортогональна ко всем M спин-орбиталям хартри-фоковского фона (наличие операторов Q_1 , Q_2 обеспечивает такого рода ортогональность):

$$\langle m | \hat{f}_{k(K)}^{(1)} \rangle = \langle m | \hat{f}_{k_a k_b}^{(1)}; l \rangle = \quad (62)$$

$$= \langle m | \hat{u}_{k_a k_b}^{(1)} \rangle = \quad (63)$$

$$= 0, \quad (64)$$

где $m = 1, 2, \dots, M$. Функции $\hat{u}_{k_a k_b}^{(1)}$ антисимметричны; т. е.

$$\hat{u}_{k_a k_b}^{(1)}(x_1, x_2) = -\hat{u}_{k_b k_a}^{(1)}(x_2, x_1). \quad (65)$$

Потенциал, который определяется $\hat{f}_{k_a}^{(1)}$ в выражении (56), равен кулоновскому оператору минус обменный оператор и средний потенциал V_R , действующий на спин-орбиталь k_a , которая входит в детерминант Δ_K ,

$$\Delta V_{k_a(K)} = \sum_{b=1}^N \sum_{(b \neq a)} \bar{S}_{k_b} - V_R. \quad (66)$$

(Отметим, что $\Delta V_{k_a(K)}$ явным образом зависит от K .) Функция $\hat{f}_{k_a(K)}^{(1)}$ характеризует среднюю поляризацию орбиталей («спиновая поляризация» и «симметричная поляризация») для спин-орбитали k_a , входящей в детерминант Δ_K . В случае замкнутых оболочек функции типа $\hat{f}_{k_a(K)}^{(1)}$ отсутствуют [см. формулу (43) для Li]. Функция $\hat{f}_{k_a k_b}^{(1)}$ [формула (57)] описывает «столкновения» двух электронов, имеющих спин-орбитали k_a и k_b ; при этом один электрон выходит за пределы хартри-фоковского фона в состояние $\hat{f}_{k_a k_b}^{(1)}; l$, а другой — в состояние, описываемое спин-орбиталью l . Такой процесс мы будем называть «наполовину внутренней» корреляцией. Функция $\hat{u}_{k_a k_b}^{(1)}$ описывает «столкновение» двух электронов, имеющих спин-орбитали k_a и k_b , причем после «столкновения» оба электрона выбрасываются за пределы хартри-фоковского фона.

В случае замкнутых оболочек хартри-фоковский фон заполнен электронами, так что не может быть внутренних или «наполовину внутренних» корреляционных эффектов; потенциал ССП при этом выбран так, что не может возникнуть эффектов средней

поляризации орбиталей [9]. Кроме того, в первом порядке влияние корреляции на орбитали (т. е. величины \hat{f}_i) вообще обращается в нуль, и поэтому в случае замкнутых оболочек поправка $\chi^{(1)}$ включает в себя только парные корреляции [2].

Теория возмущений, основанная на функции $\Phi_{00X}\Phi$

Главная трудность решения уравнения Шрёдингера в первом порядке, когда $\Phi_0 = \Phi_{00X}\Phi$, связана с трудностью определения нулевого гамильтониана H_0 . Тем не менее формальное решение, по-видимому, можно найти и в этом случае, однако мы не будем здесь этого делать. Мы просто укажем, каким образом функция $\chi^{(1)}$ должна быть изменена при переходе от функции $\Phi_{0X}\Phi$ к функции $\Phi_{00X}\Phi$.

Функция $\Phi_{0X}\Phi$ включает только детерминанты, соответствующие какой-либо одной конфигурации ($K = 1, \dots, \mathcal{K}$). Поэтому функция $\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$ содержит детерминанты Δ_K для всех виртуально возбужденных конфигураций. Функция $\Phi_{00X}\Phi$, напротив, включает все детерминанты Δ_K , которые можно построить на орбиталях хартри-фоковского фона (т. е. на орбиталях $1s\alpha, \dots, 2p_{+1}\beta$ для атомов элементов второго периода). Таким образом,

$$\Phi_0 = \Phi_{00X}\Phi = \sum_{K=1}^{\binom{M}{N}} C_K \Delta_K. \quad (67)$$

Сумма теперь включает все главные (с точки зрения метода взаимодействия конфигураций, а не только те, которые оказываются важными в первом порядке) внутренние корреляции. Следовательно, $\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$ не составляет больше существенную часть в $\chi^{(1)}$ для $\Phi_{00X}\Phi$, так что можно принять

$$\chi^{(1)}(\text{O}0\text{X}\Phi) \approx \chi_{\text{внешн}}^{(1)}(\text{O}0\text{X}\Phi). \quad (68)$$

Функция $\Phi_{00X}\Phi$ (67) включает в себя как вырожденные детерминанты Δ_K , так и невырожденные детерминанты; именно с последними связана трудность определения нулевого гамильтониана H_0 . Когда «почти вырождение» рассматривается как настоящее вырождение (как, например, при $Z \rightarrow \infty$ для конфигураций $1s^2 2s^2 2p^2$ и $1s^2 2p^4$), функция $\chi_{00X}^{(1)}\Phi$ становится сходной с функцией $\chi_{0X}^{(1)}\Phi$, только суммирование в формуле (54) будут теперь охватывать значения K от 1 до $\binom{M}{N}$, а не от 1 до \mathcal{K} , как это было для $\chi_{0X}^{(1)}\Phi$.

Кроме того, при переходе от $\Phi_{0X}\Phi$ к $\Phi_{00X}\Phi$ нужно иметь в виду еще одно обстоятельство. В ограниченном методе Хартри —

Фока только $\hat{f}_{ka(K)}^{(1)}$ зависит от первоначального детерминанта Δ_K , в который входит k_a ; функции $\hat{f}_{ka^{k_b};l}^{(1)}$ и $\hat{u}_{ka^{k_b}}^{(1)}$ не зависят от этого детерминанта. В обобщенном ограниченном методе Хартри — Фока также $\hat{f}_{ka^{k_b};l}^{(1)}$ и $\hat{u}_{ka^{k_b}}^{(1)}$ будут зависеть от первоначального детерминанта $[\hat{f}_{ka^{k_b};l(K)}^{(1)}$ и $\hat{u}_{ka^{k_b}(K)}^{(1)}]$.

Учитывая все сказанное, мы можем написать

$$\varphi_0 + \chi^{(1)} = \varphi_{00\chi\Phi} + \chi^{(1)}(00\chi\Phi) \approx \quad (69)$$

$$\approx \varphi_{00\chi\Phi} + \chi_{\text{внешн}}^{(1)}(00\chi\Phi) \approx \quad (70)$$

$$\approx \sum_{K=1}^{(M)} C_K (\Delta_K + \chi_K^{(1)}), \quad (71)$$

где

$$\chi_K^{(1)} = \mathcal{A} \left\{ (k_1 k_2 \dots k_N) \left[\sum_{a=1}^N \frac{\hat{f}_{ka(K)}^{(1)}}{(k_a)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{a < b}^N \sum_{l \neq (K)}^M \frac{l \hat{f}_{ka^{k_b};l(K)}^{(1)}}{(k_a k_b)} + \sum_{a < b}^N \frac{\hat{u}_{ka^{k_b}(K)}^{(1)}}{\sqrt{2} (k_a k_b)} \right] \right\}. \quad (72)$$

Отметим также, что по сравнению с формулами (54) и (55) (ограниченный метод Хартри — Фока) $\sum_{K \geq 1}^{\mathcal{K}}$ заменяется теперь

$\sum_{K \geq 1}^{(M)}$; кроме того, приводимые выше корреляционные функции однозначно определены, только если мы каким-то одним способом фиксируем гамильтониан H_0 .

В случае ФоХФ функции $\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$ и $\chi_{\text{внешн}}^{(1)}$ описывают процессы первого порядка, которые переводят электроны с занятых в ФоХФ спин-орбиталей (заполненная часть хартри-фоковского фона; $i = 1, 2, \dots, M$) на свободные спин-орбитали хартри-фоковского фона ($\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$) или же вообще на внешние спин-орбитали при $i > M$ ($\chi_{\text{внешн}}^{(1)}$). В ограниченном методе Хартри — Фока вероятность того, что электрон занимает $\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$, мала [$\langle \chi_{\text{внутр}}^{(1)} | \chi_{\text{внутр}}^{(1)} \rangle \ll \langle \text{ФоХФ} | \text{ФоХФ} \rangle = 1$], так что процессы рассеяния электронов, находящихся на этих первоначально не заполненных орбиталях, оказываются процессами высшего порядка, не проявляющимися в $\chi^{(1)}$.

По мере увеличения вероятности того процесса, когда электроны занимают незаполненные спин-орбитали ($\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$), т. е.

$\langle \chi_{\text{внутр}} | \chi_{\text{внутр}} \rangle \sim \langle \Phi_{\text{ОХФ}} | \Phi_{\text{ОХФ}} \rangle$, процессы рассеяния на внешние орбитали из $\Phi_{\text{ОХФ}}$ и $\chi_{\text{внутр}}^{(1)}$ (ОХФ), т. е. из Δ_K , где $K = 1, 2, \dots, \mathcal{K}, \dots, \binom{M}{N}$, становятся существенными. Тогда следует обращаться к функции $\Phi_{\text{ОХФ}}$ и проводить учет внешних корреляций $\chi_K^{(1)}$ от всех Δ_K . Процессы высших порядков для $\Phi_{\text{ОХФ}}$ становятся теперь процессами первого порядка для $\Phi_{\text{ОХФ}}$.

*Многочастичная волновая функция
в случае открытых оболочек*

Более правильное приближение для χ можно получить, если взять χ в виде выражения для $\chi^{(1)}$, но входящие в это выражение корреляционные функции определить с помощью вариационного принципа (таким образом, корреляционные функции включают в себя вклады всех порядков).

Как и в случае замкнутых оболочек, точное выражение для χ должно содержать несвязные группы—это несвязные группы, построенные из разных \hat{f} и \hat{u} . Для систем с одной или двумя открытыми оболочками, сосредоточенными в одних и тех же областях пространства, группы типа $\hat{f} \times \hat{f}$ несущественны. Выражение (66) для $\Delta V_{k(K)}$ содержит в основном кулоновские и обменные операторы только для электронов открытой оболочки (или оболочек); так что с увеличением числа электронов в замкнутых оболочках орбитальные функции \hat{f}_k будут существенны только для тех немногих электронов, которые локализованы в областях пространства в окрестности открытых оболочек. Несвязные группы типа $\hat{f} \times \hat{f}$ значительно усложняют формализм, хотя и не дают существенного вклада в энергию. Следовательно, мы можем опустить в выражении для χ несвязные группы этого типа; если потребуется, мы можем включить эти члены с самого начала, как, например, в случае бирадикала.

Приведем теперь приближенное выражение для χ , учитывающее все важные в случае открытых оболочек корреляционные эффекты, а также выражения для несвязных групп (в которые не входит более одной функции \hat{f}):

$$\Phi_{\text{ОХФ}} + \chi' = \sum_{K=1}^{\binom{M}{N}} C_K (\Delta_K + \chi'_K), \quad (73)$$

$$\chi'_K = \mathcal{A} \left\{ (k_1 k_2 \dots k_N) \left[\sum_{a=1}^N \frac{\hat{f}_a^{(P)K}}{(k_a)} \left(1 + 2^{-1/2} \sum_{\substack{1 \leq b < c \leq N \\ (b, c \neq a)}} \frac{\hat{u}_{k_b k_c}^K}{(k_b k_c)} + \right. \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + 2^{-1} \sum_{\substack{b < c < d < e \\ (b < d; b, c \neq d, e; b, c, d, e \neq a)}} \sum_{\substack{b < c < d < e \\ (b < d; b, c \neq d, e; b, c, d, e \neq a)}} \frac{\hat{u}_{kb}^K \hat{u}_{kc}^K \hat{u}_{kd}^K \hat{u}_{ke}^K}{(k_b k_c k_d k_e)} + \dots) + \\
& + \sum_{1 \leq a < b \leq N} \sum_{\substack{m=1 \\ (m \neq k_1, k_2, \dots, k_N)}}^M \frac{m \hat{f}_{ha}^K \hat{u}_{hb}^K; m}{(k_a k_b)} \times \\
& \times \left(1 + 2^{-1/2} \sum_{\substack{i < j \\ (i, j = k_1, k_2, \dots, \\ \dots, k_N, m; \text{но } \neq k_a, k_b)}} \frac{\hat{u}_{ij}^K}{(i j)} + \right. \\
& + 2^{-1} \sum_{\substack{i < j < l < p \\ (i < l; i, j \neq l, p; i, j, l, p = \\ = k_1, k_2, \dots, k_N, m; \text{но } \neq k_a, k_b)}} \sum_{\substack{i < j < l < p \\ (i < l; i, j \neq l, p; i, j, l, p = \\ = k_1, k_2, \dots, k_N, m; \text{но } \neq k_a, k_b)}} \frac{\hat{u}_{ij}^K \hat{u}_{lp}^K}{(i j l p)} + \dots) + \\
& \left. + 2^{-1/2} \sum_{1 \leq a < b \leq N} \frac{\hat{u}_{ka}^K \hat{u}_{kb}^K}{(k_a k_b)} + 2^{-1} \sum_{\substack{a < b < c < d \\ (a < c; a, b \neq c, d)}} \sum_{\substack{a < b < c < d \\ (a < c; a, b \neq c, d)}} \frac{\hat{u}_{ka}^K \hat{u}_{kb}^K \hat{u}_{kc}^K \hat{u}_{kd}^K}{(k_a k_b k_c k_d)} + \dots \right] \}. \quad (74)
\end{aligned}$$

Индексом K здесь обозначена зависимость от первоначального детерминанта Δ_K [в случае функций первого порядка этот индекс был нижним, как в формуле (72); теперь мы его пишем наверху]. Далее $\hat{f}_{ha}^{P(K)}$ в уравнении (74) является непосредственным обобщением $\hat{f}_{ha}^{(1)}$ из выражения (72) с учетом *всех* порядков. Отметим, что в выражении для χ'_a мы сохраняем только эти члены, описывающие среднюю поляризацию орбиталей (P), поскольку только они и важны.

Кроме того, даже в случае замкнутых оболочек имеются члены типа \hat{f}_i , обусловленные эффектами парных корреляций (т. е. функций \hat{u}_{ij} ; см. [3]). Как в случае замкнутых оболочек, так и в случае открытых оболочек такие члены малы [3]; поэтому их мы также не включили в приближенную волновую функцию χ'_a многоэлектронной теории [4].

5. Вариационное выражение для энергии

В предыдущем разделе мы вывели приближенное выражение χ'_a для χ , которое учитывает все физически важные корреляционные эффекты, имеющиеся в точной волновой функции. В настоящем разделе мы составим выражение для средней энергии функции χ'_a и вычислим неэмпирически на его основе корреляционную энергию.

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_{k_a k_b}^K; m = & 2 \langle B(k_a k_b) | g_{12} | B(m \hat{f}_{k_a k_b}; m) \rangle + \\ & + \langle \hat{f}_{k_a k_b}; m | h^0 + \sum_{c=1}^N \bar{S}_{k_c} + \bar{S}_m - \eta_{k_a k_b}^K | \hat{f}_{k_a k_b}; m \rangle, \end{aligned} \quad (81)$$

$$\begin{aligned} \eta_{k_a k_b}^K = & E_{00\text{оx}\Phi} - \sum_{c=1}^N \sum_{(c \neq a, b)} \langle k_c | h^0 | k_b \rangle - \sum_{c < d (c, d \neq a, b)}^N (J_{k_c k_d} - K_{k_c k_d}^s) - \\ & - \langle m | h^0 + \sum_{c=1}^N \sum_{(c \neq a, b)} \bar{S}_{k_c} | m \rangle, \end{aligned} \quad (82)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_{k_a k_b}^K = & 2 \langle B(k_a k_b) | g_{12} | \hat{u}_{k_a k_b}^K \rangle + \\ & + \langle \hat{u}_{k_a k_b}^K | h^0(1) + h^0(2) + g_{12} + \sum_{c=1}^N \sum_{(c \neq a, b)} \{\bar{S}_{k_c}(1) + \bar{S}_{k_c}(2)\} - \\ & - \eta_{k_a k_b}^K | \hat{u}_{k_a k_b}^K \rangle, \end{aligned} \quad (83)$$

$$\eta_{k_a k_b}^K = E_{00\text{оx}\Phi} - \sum_{c=1}^N \sum_{(c \neq a, b)} \langle k_c | h^0 | k_c \rangle - \sum_{c < d (c, d \neq a, b)}^N (J_{k_c k_d} - K_{k_c k_d}^s). \quad (84)$$

Выражения (79) — (84) приведены для общего случая обобщенного ограниченного метода Хартри — Фока. В ограниченном методе Хартри — Фока [формула (34)] орбитали являются собственными функциями гамильтониана $h^0 + V_R$ [уравнение (48)]; с учетом этого обстоятельства выражения (79) — (84) можно упростить. Множители D^K/D' учитывают ренормализационные эффекты, относящиеся к несвязным группам; эти множители (правда, не во всех случаях) приближенно определяются следующими выражениями [7]:

$$D_{k_a}^K/D' \approx (1 + \rho_{k_a} \langle \hat{f}_{k_a}^{(P)K} | \hat{f}_{k_a}^{(P)K} \rangle)^{-1}, \quad (85)$$

$$D_{k_a k_b}^K; m/D' \approx (1 + \rho_{k_a k_b; m} \langle \hat{f}_{k_a k_b}^K; m | \hat{f}_{k_a k_b}^K; m \rangle)^{-1}, \quad (86)$$

$$D_{k_a k_b}^K/D' \approx (1 + \rho_{k_a k_b} \langle \hat{u}_{k_a k_b}^K | \hat{u}_{k_a k_b}^K \rangle)^{-1}, \quad (87)$$

где

$$\rho_{k_a} = \sum_{(k_a \in K)} |C_K|^2, \quad (88)$$

$$\rho_{k_a k_b; m} = \sum_{(k_a \in K, k_b \in K; m \in K)} |C_K|^2, \quad (89)$$

$$\rho_{k_a k_b} = \sum_{(k_a \in K, k_b \in K)} |C_K|^2. \quad (90)$$

Члены, которые в формуле (78) названы диагональными двухдетерминантными членами и важнейшими членами с перекрестной корреляцией, очень сложны по виду и здесь не приводятся [7]. Рассмотрим только один пример: конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, которая учитывается в функции

$$\mathcal{A} \{1s^2 2s^2 [2p_x^2 + 2p_y^2 + 2p_z^2] / \sqrt{3}\}; \quad (91)$$

тогда диагональные двухдетерминантные члены, которые получаются для функции (91), имеют вид

$$\langle \hat{u}_{2s^2} | \hat{u}_{2s^2} \rangle \langle B(2p_x^2) | g_{12} | B(2p_y^2) \rangle \quad (92)$$

(указанные члены можно легко включить в $\tilde{\epsilon}_{2s^2}$). Важнейшие члены с перекрестной корреляцией, получающиеся для функции (91), имеют вид

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}(2p_x^2; 2p_y^2) = & 2 \langle B(2p_x^2) | g_{12} | \hat{u}_{2p_y^2} \rangle + 2 \langle \hat{u}_{2p_x^2} | g_{12} | B(2p_y^2) \rangle + \\ & + 2 \langle \hat{u}_{2p_x^2} | h^0(1) + h^0(2) + g_{12} + \\ & + \sum_{\bar{h}} \{ \bar{S}_h(1) + \bar{S}_h(2) \} - \eta_{2s^2} | \hat{u}_{2p_y^2} \rangle. \quad (93) \end{aligned}$$

($\bar{h} = 1s\alpha, 1s\beta, 2s\alpha, 2s\beta$)

В случае открытых оболочек члены с перекрестной корреляцией существенны, и их обязательно нужно принимать во внимание.

Выражению (78) можно придать другой вид, который более удобен для физической интерпретации, а также для полуэмпирической теории. Определим следующие средние корреляционные энергии:

$$[\tilde{\epsilon}_k^{(P)}]' = \rho_k^{-1} \sum_{K(h \in K)} |C_K|^2 \tilde{\epsilon}_k^{(P)K} D_h^K / D', \quad (94)$$

$$[\tilde{\epsilon}_{kl}; m]' = \rho_{kl}^{-1} \sum_{\substack{K \\ (h, l \in K, m \in K)}} |C_K|^2 \tilde{\epsilon}_{kl; m}^K D_{kl; m}^K / D', \quad (95)$$

$$[\tilde{\epsilon}_{kl}]' = \rho_{kl}^{-1} \sum_{\substack{K \\ (h, l \in K)}} |C_K|^2 \tilde{\epsilon}_{kl}^K D_{kl}^K / D'. \quad (96)$$

Тогда

$$\begin{aligned} E_d' = & E_{00x\Phi} + \sum_{h=1}^M \rho_h [\tilde{\epsilon}_h^{(P)}]' + \\ & + \sum_{1 \leq h < l \leq M} \sum_{m=1}^M \rho_{hl; m} [\tilde{\epsilon}_{hl; m}]' + \sum_{1 \leq h < l \leq M} \rho_{hl} [\tilde{\epsilon}_{hl}]' + \\ & + \text{диагональные двухдетерминантные члены} + \\ & + \text{важнейшие члены с перекрестной корреляцией} + \frac{R'}{D'}. \quad (97) \end{aligned}$$

В выражении (97) каждый корреляционный процесс вносит свой вклад в виде средней корреляционной энергии, взятой с весом, учитывающим частичное заполнение соответствующих спин-орбиталей в функции Φ_0 .

Полуэмпирическая корреляционная теория

Теоретическое выражение (97) можно взять за основу для полуэмпирической корреляционной теории. Парные корреляционные энергии $[\tilde{e}_{kl}]'$ и энергии перекрестных корреляций мало меняются при переходе от одной системы к другой; следовательно, их легко оценить полуэмпирическим путем. Напротив, функции \hat{f} очень чувствительны к нарушению симметрии и эффектам «исключения», которые существенно меняются при переходе от системы к системе, так что величины $[\tilde{e}_k^{(P)}]'$ и $[\tilde{e}_{kl;m}]'$ обязательно должны рассчитываться неэмпирическим путем. Кроме того, если полуэмпирическая теория основывается на функции $\Phi_{0\text{оф}}$, то также и внутреннюю корреляционную энергию (равную $E_{0\text{оф}}$ — $E_{0\text{хф}}$), которая очень чувствительна к эффектам «исключения» [6, 21], нужно оценивать неэмпирически.

Неэмпирические расчеты

Функции \hat{f} и \hat{u} могут быть вычислены по вариационному принципу с помощью минимизации полного вариационного выражения для энергии. Однако этот прямой метод непрактичен, так как при этом различные корреляционные функции оказываются связанными друг с другом и, кроме того, приходится иметь дело с большим числом очень малых членов в формуле для R'/D' . Поэтому при использовании вариационно-итерационной процедуры сначала нужно минимизировать основную часть выражения для энергии, получаемую при отбрасывании большого числа пренебрежимо малых членов.

Корреляционные функции, обладающие одинаковой симметрией, связываются друг с другом. Поэтому, чтобы не нарушать соответствующих соотношений симметрии, следует минимизировать суммы корреляционных энергий одновременно всех соответствующих корреляционных функций.

Чтобы упростить приводимое ниже рассмотрение, здесь мы будем считать, что корреляционные функции не зависят от первоначального детерминанта (т. е. будем опускать верхний индекс K). Тогда, пользуясь приближенными выражениями (85) —

(87), получим следующие вариационные соотношения:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{сим}} \{ \sum \rho_k [\tilde{e}_k^{(P)}]_{\text{ср}} (1 + \rho_k \langle \hat{f}_k^{(P)} | \hat{f}_k^{(P)} \rangle)^{-1} + \\ + \sum \sum \rho_{k_a k_b; m} [\tilde{e}_{k_a k_b; m}]_{\text{ср}} (1 + \rho_{k_a k_b; m} \langle \hat{f}_{k_a k_b; m} | \hat{f}_{k_a k_b; m} \rangle)^{-1} + \\ + \sum_{K \leq K'}^{(M)} C_K C_{K'} \tilde{e}' [\hat{f} \times \hat{f}] \} = 0, \end{aligned} \quad (98)$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{сим}} \{ \sum \rho_{k_a k_b; m} [\tilde{e}_{k_a k_b; m}]_{\text{ср}} (1 + \rho_{k_a k_b; m} \langle \hat{f}_{k_a k_b; m} | \hat{f}_{k_a k_b; m} \rangle)^{-1} + \\ + \sum_{K \leq K'} C_K C_{K'} \tilde{e}' [\hat{f} \times \hat{f}] \} = 0, \end{aligned} \quad (99)$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{сим}} \{ \sum \rho_{k_a k_b} [\tilde{e}_{k_a k_b}]_{\text{ср}} (1 + \rho_{k_a k_b} \langle \hat{u}_{k_a k_b} | \hat{u}_{k_a k_b} \rangle)^{-1} + \\ + \sum_{K \leq K'} C_K C_{K'} \tilde{e}' (ij; kl) \} = 0, \end{aligned} \quad (100)$$

где $[\tilde{e}]_{\text{ср}}$ определяются по формулам (94) — (96), если в них опустить множители D^K/D' . Суммирования в формулах (98) — (100) ведутся по группам соответствующих корреляционных функций с одинаковой симметрией; эти суммы содержат важнейшие члены с перекрестной корреляцией, т. е. члены $\tilde{e}'(ij; kl)$ и $\tilde{e}'[\hat{f} \times \hat{f}]$. Последние члены описывают перекрестную \hat{f} -корреляцию (характеризуемую функциями $\hat{f}^{(P)}$ или $\hat{f}_{kl; m}$ или ими обеими); эта корреляция аналогична корреляции $\tilde{e}'(ij; kl)$ (подробности см. в работе [7]). Вариация $\delta_{\text{сим}}$ означает, что при варьировании не нарушаются соотношения симметрии. Таким образом, группы корреляционных функций с одинаковой симметрией определяются независимо одна от другой; напротив, корреляционные функции (с одинаковой симметрией) внутри каждой группы определяются сразу все вместе.

После того как определены корреляционные функции с помощью описанной вариационно-итерационной процедуры, необходимо провести расчет отброшенных членов (чтобы получить для энергии точную оценку сверху).

Многоэлектронные корреляции

В случае замкнутых оболочек многоэлектронные корреляции малы, в частности, из-за близкодействующего характера межорбитального флуктуационного потенциала m_{ij} (8) [1]. Электроны открытых оболочек не локализуются столь сильно, как электроны замкнутых оболочек, и поэтому радиус действия межорбитального потенциала m_{ij} нельзя считать малым. Следовательно,

многоэлектронные корреляционные эффекты более чем для двух электронов в ряде случаев *могут* оказаться важными. Мерой многоэлектронных корреляций для отдельной системы может служить величина $E - E'_d$. Поэтому расчеты этой величины (основанные хотя бы на методе взаимодействия конфигураций; см. также [1]) представляют значительный интерес.

6. Примеры

Проиллюстрируем теперь на ряде примеров изложенную многоэлектронную теорию для открытых оболочек.

Литий

Выражение для χ'_d для состояния 2S атома Li легко написать полностью, так как имеется только три электрона

$$\begin{aligned} \Phi_{000} \Phi + \chi'_d = & \mathcal{A} \left\{ (1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha) + \right. \\ & + (\hat{f}_{1s\alpha}^{(P)})(1s\beta)(2s\alpha) + (\hat{f}_{1s\alpha}^{(P)}) \frac{\hat{u}_{1s\beta, 2s\alpha}}{\sqrt{2}} + \\ & + (1s\alpha)(\hat{f}_{1s\beta}^{(P)})(2s\alpha) + (\hat{f}_{1s\beta}^{(P)}(\mathbf{x}_2)) \frac{\hat{u}_{1s\alpha, 2s\alpha}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3)}{\sqrt{2}} + \\ & + (1s\alpha)(2s\beta) \hat{f}_{1s\beta, 2s\alpha; 2s\beta} + \frac{\hat{u}_{1s\alpha, 2s\beta}}{\sqrt{2}} \hat{f}_{1s\beta, 2s\alpha, 2s\beta} + \\ & \left. + \frac{\hat{u}_{1s2}}{\sqrt{2}} (2s\alpha) + (1s\alpha) \frac{\hat{u}_{1s\beta, 2s\alpha}}{\sqrt{2}} + (1s\beta(\mathbf{x}_2)) \frac{\hat{u}_{1s\alpha, 2s\alpha}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3)}{\sqrt{2}} \right\}. \end{aligned} \quad (101)$$

О появлении в формуле «спиновых поляризационных» функций $\hat{f}_{1s}^{(P)}$ и т. д. см. на стр. 112 [формулы (35) — (44)]. Функция $\hat{f}_{2s\alpha}$ не имеет большого значения, поскольку для нее $\langle (n\alpha) | \Delta V_{2s\alpha} | (2s\alpha) \rangle = 0$, где n — любая орбиталь, кроме $1s$ и $2s$.

Углерод

Рассмотрим конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ атома C. Из трех термов 3P , 1D и 1S мы выберем для этого только терм 3P .

Для терма 3P ($l_z = S_z = 1$) функции $\Phi_{00}\Phi$ и $\Phi_{000}\Phi$ различны [см. формулы (32), (33)]. Терм 3P атома C отличается от состояния 2S для Li тем, что для него имеется «симметричная поляризационная» функция $\hat{f}_i^{(P)}$. Например, пусть d_m ($m =$

$= +2, 1, 0, -1, -2$) обозначает систему пяти d -орбиталей ($l = 2$); радиальная часть этих орбиталей может быть какой угодно. Тогда мы должны взять следующее выражение, которое имеет симметрию 3P и является составной частью для χ :

$$\begin{aligned} \chi_1 = & \frac{1}{\sqrt{40}} \mathcal{A} \left\{ (1s\alpha)(1s\beta) \left[(2s)(d_0) \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right] (2p_+\alpha)(2p_0\alpha) - \right. \\ & - \sqrt{3} (1s\alpha)(1s\beta) \left[(2s)(d_1) \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right] (2p_+\alpha)(2p_-\alpha) + \\ & \left. + \sqrt{6} (1s\alpha)(1s\beta) \left[(2s)(d_2) \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}} \right] (2p_0\alpha)(2p_-\alpha) \right\}, \quad (102) \end{aligned}$$

где первое слагаемое в χ_1 ведет к вкладам $\frac{1}{\sqrt{20}} d_0$ в функции $\hat{f}_{2s\alpha}$ и $\hat{f}_{2s\beta}$, так что s -симметрия $2s$ -орбитали нарушается под влиянием d -симметрии. Остальные два слагаемых дают вклады в функции $\hat{f}_{2s2p_0; 2p_-}$ и $\hat{f}_{2s2p_+; 2p_-}$ (мы не указываем спины в индексах).

Следовательно, функции \hat{f} для $2s$ -электронов должны быть намного более существенными, чем функция \hat{f} для $1s$ -электронов.

Функция $\hat{f}_{2s}^{(P)}$ с d -симметрией может рассматриваться и по-другому, если обратить внимание, что ΔV_{2s} [формула (66)] связывает s - и d -состояния.

Положительный ион этилена

Хартри-фоковская волновая функция для основного состояния положительного иона этилена $C_2H_4^+$ имеет вид

$$\Phi_{00\sigma\Phi} = \Phi_{00\Phi} = \mathcal{A} \{ \sigma_1^2 \sigma_2^2 \sigma_3^2 \sigma_4^2 \sigma_5^2 \sigma_6^2 \pi_1 \}, \quad (103)$$

где σ_i при $i = 1, 2, \dots, 7$ обозначают семь хартри-фоковских σ -орбиталей, π_1 — хартри-фоковская π -орбиталь. Заметных внутренних корреляций первого порядка нет. Функции $\hat{f}_i^{(P)}$ и $\hat{f}_{ij; k}$, описывающие спиновую корреляцию, получаются от возбуждений $\sigma \rightarrow g$ (где g — произвольная возбужденная орбиталь) следующего типа:

$$\sigma_i^2 \pi_1 \rightarrow g \sigma_i \pi_1 (\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha - 2\alpha\alpha\beta), \quad (104)$$

$$\hat{f}_{\sigma_i\alpha}^{(P)} = g\alpha, \quad (105)$$

$$\hat{f}_{\sigma_i\beta}^{(P)} = -g\beta, \quad (106)$$

$$\hat{f}_{\sigma_i\beta, \pi_1\alpha; \pi_1\beta} = -2g\beta, \quad (107)$$

$$\Delta V_{\sigma_i} = \sum_{j=1}^7 (\bar{S}_{\sigma_j\alpha} + \bar{S}_{\sigma_j\beta}) + \bar{S}_{\pi_1\alpha} - \bar{S}_{\sigma_i} - V_R. \quad (108)$$

Функции $\hat{f}_{\sigma_i}^{(P)}$ играют большую роль в электронном спиновом резонансе; они определяют ненулевую спиновую плотность на протонах. Парные функции $\hat{u}_{\sigma_i^2}$, $\hat{u}_{\sigma_i\sigma_j}$ (для всех комбинаций спинов) и функции $\hat{u}_{\sigma_i\pi_1}$ (также для всех комбинаций спинов) ортогональны к орбиталям $\sigma_i\alpha$, $\sigma_i\beta$ ($i = 1, 2, \dots, 7$) и к орбиталям $\pi_1\alpha$ и $\pi_1\beta$. Возбуждения $\sigma_i^2\pi_1 \rightarrow \sigma_i g\pi_1$ ($\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$) не дают заметного вклада в функцию $\hat{f}_{\sigma_i}^{(P)}$ в силу экстремального свойства функции $\Phi_{000}\Phi$.

7. Выводы

Важнейшими корреляционными эффектами первого порядка в случае открытых оболочек при условии, что корреляционная теория основывается на функции $\Phi_{000}\Phi$, являются следующие эффекты: средние «спиновые и симметричные поляризации», «наполовину внутренние» парные корреляции (выбрасывающие только один электрон за пределы хартри-фоковского фона) и внешние парные корреляции. Корреляционная волновая функция излагаемой многоэлектронной теории, т. е. функция χ'_d , получается путем обобщения эффектов первого порядка на все порядки и путем учета соответствующих несвязанных групп. Во многих случаях функция $\Phi_{000}\Phi$ может быть приближенно представлена функцией $\Phi_{00}\Phi$ (волновая функция ограниченного метода Хартри — Фока, каким является метод Рутана для открытых оболочек), причем одновременно дополнительно к этой функции учитывается «почти вырождение» конфигураций в методе конфигурационного взаимодействия (при составлении конфигураций берутся все орбитали хартри-фоковского фона). В обобщенном ограниченном методе Хартри — Фока учитываются еще также включенные в функцию $\Phi_{000}\Phi$ внутренние корреляции, которые становятся существенными лишь при наличии эффектов «почти вырождения».

Полная энергия равна $E_{000}\Phi$ плюс энергии отдельных корреляционных эффектов (эти последние берутся с весовыми множителями, которые представляют собой дробные числа заполнения соответствующих спин-орбиталей) плюс важнейшие члены с перекрестной корреляцией (которые не имеют аналога в случае замкнутых оболочек) плюс малые остаточные члены.

Теория для открытых оболочек дает практический метод для проведения неэмпирических расчетов корреляционных энергий даже в случае сравнительно больших систем. С помощью этой теории можно также сравнивать корреляционные эффекты в сходных системах; кроме того, эта теория образует основу для построения соответствующей полуэмпирической корреляционной теории.

ЛИТЕРАТУРА

- 1а. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 36, 706 (1962).
- 1б. Sinanoğlu O., Proc. Nat'l. Acad. Sci. U. S., 47, 1217 (1961).
2. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 36, 3198 (1962).
3. Sinanoğlu O., Tuan D. F., J. Chem. Phys., 38, 1740 (1963).
4. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, изд. «Мир», М., 1966.
5. Tuan D. F., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 41, 2677 (1964).
6. McKoy V., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 41, 2689 (1964).
7. Silverstone H. J., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 44, 1899, 3608 (1966).
8. Sinanoğlu O., Rev. Mod. Phys., 35, 517 (1963).
9. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., 33, 1212 (1960).
10. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 15, 1964.
11. Nesbet R. K., Rev. Mod. Phys., 33, 28 (1961).
12. Löwdin P. O., Phys. Rev., 97, 1509 (1955).
13. Nesbet R. K., Proc. Roy. Soc. (London), A230, 312 (1955).
14. Слэтер Дж., Электронная структура молекул, изд. «Мир», М., 1964.
15. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960).
16. Roothaan C. C. J., Bagus P. S., Methods in Computational Physics, Vol. 2., Academic Press, New York, 1963.
17. Lefebvre R., J. Chem. Phys., 54, 168 (1957).
- 18а. Birss F. W., Fraga S., J. Chem. Phys., 38, 2552 (1963).
- 18б. Huzinaga S., Phys. Rev., 122, 131 (1961).
- 19а. Hartree D. R., Hartree W., Swirles B., Phil. Trans. Roy. Soc., A238, 229 (1939).
- 19б. Юцис А. П., ЖЭТФ, 23, 129 (1952).
- 19в. Юцис А. П., Кибартас В. В., Глембоцкий И., ЖЭТФ, 24, 425 (1954).
- 19г. Кибартас В. В., Кавецкис В. И., Юцис А. П., ЖЭТФ, 29, 623 (1955).
- 19д. Watson R. E., Ann. Phys. (N.Y.), 13, 250 (1961).
- 19е. Gilbert T. L., частное сообщение.
20. Goodman L., Hoyland J. R., J. Chem. Phys., 39, 1068 (1963).

Влияние растворителя

II-4. Электроны в жидкостях. I

Л. Онзагер

Вопрос о поведении электронов в жидкостях вызывает в настоящее время значительный интерес. Этот вопрос распадается на несколько отдельных проблем, что связано с различным поведением электронов в следующих системах:

1) Под действием ионизирующих излучений электроны образуются в неполярных растворителях, являющихся электрическими изоляторами; при этом их легко определить по ионизационному току. Можно ожидать, что в таких растворителях, как He, Ne, Ar, N₂ и т. д., электроны существуют сами по себе, в то время как в присутствии молекул, обладающих сродством к электрону (например, O₂, C₂H₆ и т. д.), по-видимому, должно происходить связывание электронов.

2) В полярных растворителях, таких, как H₂O, CH₃OH и т. п., уже сравнительно давно предполагается участие электронов в качестве промежуточных продуктов при радиационнохимических реакциях. Доказательствами этого до последнего времени служили только кинетические данные, и лишь недавно [1а, б] удалось получить спектры поглощения электронов в водных растворах.

3) Щелочные и щелочноземельные металлы, включая даже Mg и La, при растворении в NH₃ образуют устойчивые растворы глубокой синей окраски; аналогичные растворы получаются в других, не реагирующих с электронами полярных растворителях: CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, C₂H₄(NH₂)₂, (CH₃)₄O и т. д. В таких растворителях металлы диссоциируют на катионы и свободные электроны.

4) В расплавленных солях типа NaOH, NaCl и KCl также растворяются заметные количества металлов (причем и здесь происходит окрашивание в синий цвет). Это явление оказывается существенным в промышленном производстве Na. Даже твер-

дые соли вблизи своей точки плавления могут включать довольно большие количества металлов с образованием значительного числа F -центров (где анионы замещены на электроны).

Взаимодействие электронов с неполярными молекулами (если последние не имеют сродства к электронам) обусловлено обменными и поляризационными силами. Изучение рассеяния электронов в газах, а также теоретические расчеты показывают, что суммарное взаимодействие атомов гелия с медленными электронами сводится к отталкиванию; недавние теоретические оценки ([2]; см. также разд. II-2) привели к значению длины рассеяния $d_0 = 1,2$ а. ед. для s -волн и пренебрежимо малым значениям длин рассеяния для других угловых моментов (p, d и т. д.). Таким образом, если разложить волновую функцию по сферическим гармоникам

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n R_n(r) Y_{nm}(\theta, \varphi),$$

то слагаемое с $n=0$ примет вид

$$r R_0(r) = \sin(kr - \varphi_0) = \sin[k(r - d_0)]$$

со сдвигом фазы

$$\varphi_0 = k d_0,$$

в то время как остальные члены с R_1, R_2 и т. д. являются не содержащими сингулярностей при $r=0$ решениями волнового уравнения

$$(\nabla^2 + k^2)(R_n Y_{nm}) = 0.$$

В действительности поляризация атомов приводит к линейной зависимости d_0 от k , но эта зависимость не очень существенна в рассматриваемой области энергий.

Ввиду наличия отталкивания минимальная энергия электрона в среде равномерно распределенных атомов гелия задается выражением

$$W = 4\pi d_0 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{N}{V} + O\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}.$$

Недавно в работе [3] был исследован вопрос о пропорциональности энергии величине $\frac{N}{V}$. С этой целью было решено волновое уравнение

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$$

для различных периодических точек расположения \mathbf{a}_n атомов со следующим граничным условием в этих точках:

$$\psi + (4\pi/r) = k \operatorname{ctg}(k d_0).$$

Был установлен значительный эффект многократного рассеяния при плотности, равной плотности жидкого гелия; причем ряд соответствующей прогрессии сходится примерно одинаково для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток, но существенно отличается в случае простого кубического расположения атомов. Заметим, что в последнем случае свободна значительно бóльшая часть пространства. Рассчитанная энергия составляет в случае плотности, равной плотности жидкого гелия, несколько больше 1 эв.

В то же время Sommer [4] экспериментально установил, что энергии такого порядка действительно необходимы для перехода электронов из паров в жидкий гелий. Свои выводы о величине энергии электронов Sommer сделал исходя из значений напряженности ускоряющего электрического поля E и известного сечения Q рассеяния в газе и с помощью классического кинетического рассмотрения [5], согласно которому распределение электронов по скоростям должно иметь вид

$$dN = \text{const} \cdot \exp [-(3m/M)(NQ)^2 u^2/E^2] d^3p.$$

Кроме того, он предположил, что каждый электрон, достигающий поверхности гелия с достаточно большой энергией, попадает в объем жидкости, если не после первого, то, во всяком случае, после небольшого числа соударений. Желательно, очевидно, использовать более точную кинетическую теорию; но, по-видимому, результаты Sommer являются все же в основном верными. Погрешность результата, полученного Sommerом, не превышает 0,3 э и обуславливается некоторой неопределенностью формы электрического поля.

В жидкости энергия электрона может сильно уменьшаться при его попадании в полость радиусом порядка 20 Å, когда минимальная кинетическая энергия составляет примерно 0,1 эв и работа сил поверхностного натяжения имеет тот же порядок. Однако такое уменьшение вряд ли облегчает проникновение электрона в жидкость: согласно принципу Франка — Кондона, соответствующий сложный процесс крайне маловероятен. Однако после того, как электрон уже оказался в жидкости, через достаточно большое время полости образуются и наступает равновесие.

В рамках указанной модели удастся разумным образом объяснить экспериментальные значения электронной подвижности в жидком гелии. Если пузырьки ведут себя как твердые сферы, погруженные в вязкую среду, то вязкость определяется формулой Стокса

$$\rho = 6\pi\eta R.$$

При альтернативном предположении о том, что жидкость приобретает меньшее натяжение, постоянная вязкости сводится к формуле

$$\rho = 4\pi\eta R.$$

Континуальная модель может быть пригодной выше температуры перехода в сверхтекучее состояние ($2,16^\circ \text{K}$) и, возможно, в ее окрестности. При более низких температурах пузырьки будут претерпевать соударения с термическими возбуждениями в сверхтекучей жидкости, и следует ожидать, что подвижность в этом случае будет изменяться с температурой по закону

$$\mu \sim \exp(\Delta/T); \quad \Delta \sim 8,5^\circ \text{K}.$$

Проведенные Рейфелдом и Рифом [6] исследования движения носителей положительного и отрицательного зарядов при очень низких температурах дали очень интересную информацию о гидродинамике сверхтекучих жидкостей (квантованные вихри!), но почти ничего не позволили выяснить о природе этих носителей.

Исследования поведения электронов в других благородных газах показали наличие малой положительной длины рассеяния для неона и, по-видимому, существование отталкивания в случае более тяжелых элементов. Токи ионизации и подвижности носителей заряда измерялись во многих неполярных растворителях, но характер этих носителей в большинстве случаев неясен; только в гелии и, возможно, в жидких водороде и неоне можно просто исключить примеси электронных ловушек.

Что касается электронов в полярных системах, то имеется обширная информация о растворах щелочных металлов в жидком аммиаке. Растворимости при этом весьма велики: насыщенный раствор содержит 27 мол. % в случае растворения лития и около 20 мол. % в случаях натрия и калия. Величины растворимости мало изменяются при изменении температуры. Однако, хотя область стабильности не нарушается вблизи точки кипения аммиака, при более низких температурах возникают критические явления. Для натриевых растворов критическая температура составляет около -39° , а критическая концентрация очень мала — всего 2 мол. %. При низких концентрациях можно установить наличие ионизации по уменьшению упругости паров; это уменьшение соответствует молекулярному весу растворенного вещества, который меньше молекулярного веса атомов натрия. Эффективный молекулярный объем растворенного вещества превышает молекулярный объем твердого металла примерно на $40 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Электропроводность растворов заметно зависит от их концентрации. При низких концентрациях растворы ведут себя как весьма сильные электролиты с диссоциацией примерно на 70% от полной при концентрациях порядка $0,01 \text{ моль/л}$; особенно

необычным явлением следует считать высокую подвижность носителя отрицательного заряда, в семь раз превышающую подвижность иона натрия. При концентрации примерно 0,04 моль/л эквивалентная электропроводность проходит через минимум, причем, начиная с концентрации 0,3 моль/л, происходит ее резкое возрастание на несколько порядков, а в насыщенных растворах проводимость по величине приближается к проводимости жидких металлов, например ртути. Температурный коэффициент проводимости, мало изменяющийся с температурой, составляет 1,6%/град для концентрации до 0,4 моль/л, медленно возрастает до 3,7%/град с увеличением концентрации до 0,8 моль/л и затем резко падает при переходе к концентрированным растворам. Разбавленные растворы имеют глубокий чернильно-синий цвет; концентрированные растворы приобретают металлический блеск. Теми же свойствами с очень небольшими отклонениями обладают и растворы других щелочных металлов в жидком аммиаке.

Концентрированные растворы обладают всеми характерными свойствами металлов. Термоэлектродвижущая сила растворов натрия и калия составляет соответственно $-0,4$ мкв/град и $+1$ мкв/град. Теплопроводность растворов весьма высока, и отношение Видемана — Франца почти такое же, как у металлов. Для растворов Li было найдено разумное значение эффекта Холла. Спектр отражения насыщенных растворов натрия согласуется с теорией Друде, отличие наблюдается лишь в 2M растворах. Наконец, магнитная восприимчивость вполне соответствует магнитной восприимчивости вырожденного ферми-газа.

С другой стороны, при низких концентрациях парамагнитный эффект приближается к величине, соответствующей независимым электронам в отдельных ловушках; компенсирующий диамагнетизм составляет при этом лишь небольшую долю теоретического значения для свободно движущихся электронов. С повышением концентрации до значений, соответствующих минимуму проводимости, доля спиновых спариваний по порядку величины становится сравнимой с долей нейтральных атомов, которая определяется по изменению электропроводности. Оптическое поглощение таких растворов показывает широкий максимум в инфракрасной области при 6700 см^{-1} с хвостом, тянущимся в сторону более коротких длин волн во всей видимой области спектра. Полная сила осциллятора составляет 0,72, и закон Бера выполняется в весьма широком интервале концентраций.

В случае сольватированного «свободного» электрона как объемное расширение, так и магнитные измерения свидетельствуют в пользу того, что такой электрон заключен в основном в полости с радиусом, составляющим примерно $3 \cdot 10^{-8}$ см. Электростатическое поле окружающих электрон ориентированных молекул воды

должно приводить к спектру поглощения, похожему на наблюдаемый в действительности.

Уменьшение подвижности катионов указывает на присоединение к ним электронов с образованием в конечном итоге нейтральных атомов. Только часть спиновых спариваний может быть объяснена образованием молекул. Арнольд и Паттерсон [7] предположили, что некоторые катионы присоединяют электронную пару, образуя анионы; согласно статье [8], возможно также, что электронные пары занимают одну и ту же полость в растворителе.

До настоящего времени не проведен анализ вопроса о том, можно ли действием только одних электростатических сил объяснить образование полостей. Но очевидно, что обменное отталкивание, достаточное для компенсации электронной поляризации, дает возможность объяснить указанный эффект. При этом суммарное отталкивание не должно быть столь большим, как в гелии. В рамках подобного подхода можно также дать объяснение связыванию пар в растворителе.

Возрастание подвижности электронов до и после концентрационного минимума электропроводности указывает на возможность туннелирования между ловушками; во всяком случае, лучшего объяснения пока найти не удалось. Крайне важно развить для данного явления полную кинетическую теорию; сейчас высказаны различные догадки о характере влияния молекулярного движения в растворителе. В связи с этим существенно возрастание температурного коэффициента после прохождения концентрационного минимума молярной проводимости.

Указанные кинетические проблемы связаны с вопросом о том, насколько прочно электрон связан в ловушке; тем не менее общую картину явления можно считать понятной.

Таблица 8

Константы скорости реакций
сольватированного электрона

Реакция	$K, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
$e + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,4 \cdot 10^{10}$
$e + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	$3 \cdot 10^{10}$
$e + e \rightarrow e_2 (?) \rightarrow \text{H}_2$	10^{10}
$e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	800
$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$	$2 \cdot 10^7$
$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	$1,9 \cdot 10^{10}$
$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$2,6 \cdot 10^{10}$

Как было показано недавно [1а, б], сольватированный электрон в воде имеет спектр поглощения, очень похожий на его спектр в жидком аммиаке, лишь со сдвигом примерно в два раза по величине в сторону более высоких частот. Соответственно закону Кулона отсюда вытекает, что линейные размеры ловушки уменьшаются при этом также примерно в два раза. Сольватированный электрон был идентифицирован в качестве промежуточного продукта в радиационнохимических реакциях. При этом был установлен ряд констант скоростей бимолекулярных реакций, часть которых приведена в табл. 8 для 22°.

ЛИТЕРАТУРА

- 1а. Hart E. J., Boag J. W., J. Am. Chem. Soc., 84, 4090 (1962).
- 1б. Hart E. J., Thomas J. K., Gordon S., Radiation Res. Suppl., 4, 74 (1964).
2. Jortner J., частное сообщение.
3. Burdick B., Phys. Rev. Letters, 14, 11 (1965).
4. Sommer W. J., Phys. Rev. Letters, 12, 271 (1964).
5. Loeb L. B., Fundamental Processes of Electric Discharge in Gases, Wiley, New York, 1939, p. 211, 212.
6. Rayfield G. W., Reif F., Phys. Rev. Letters, 11, 305 (1963).
7. Arnold E., Patterson A., Jr., J. Chem. Phys., 41, 3089, 3098 (1964).
8. Ogg R. A., Jr., Phys. Rev., 69, 668 (1964).

II-2. Псевдопотенциал для системы электрон — гелий

Дж. Джортнер, Н. Р. Кестнер, С. А. Райс, М. Г. Коэн

В атомах, молекулах и твердых телах в области замкнутых оболочек происходит компенсация большой отрицательной потенциальной энергии V валентных электронов и большой положительной кинетической энергии, связанной с осцилляциями одноэлектронной волновой функции ψ_0 [1—3 а, б]. Уравнение для одноэлектронных собственных значений в рамках метода ССП

$$(T + V) \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (1)$$

может быть преобразовано к виду [1, 2]

$$(T + V + V_R) \varphi_0 = E_0 \varphi_0, \quad (2)$$

где V_R — некоторый нелокальный отталкивательный потенциал и φ_0 — псевдоволновая функция, совпадающая с ψ_0 на больших расстояниях от ядра и не имеющая осцилляций внутри атома. Такое представление соответствует выделению из общей волновой функции «гладкой» (т. е. не содержащей узлов) части φ_0 и примесей u_c орбиталей замкнутых оболочек

$$\psi_0 = \varphi_0 + \sum_c b_c u_c. \quad (3)$$

Из ортогональности ψ_0 и u_c вытекает, что

$$b_c = \langle u_c | \psi_0 \rangle. \quad (4)$$

Псевдопотенциал V_R определяется при этом выражением

$$V_R = V + V_R;$$

причем V_R имеет следующий общий вид:

$$V_R \varphi_0 = \sum_c u_c \langle u_c | G | \varphi_0 \rangle, \quad (5)$$

где G — некоторый задаваемый отдельно оператор. Удобное выражение для отталкивательного потенциала, ведущее к гладкой псевдоволновой функции, получается, если принять $G = -V$; так что [2, 3а, б]

$$(V + V_R) \varphi_0 = V \varphi_0 + \sum_c u_c \langle u_c | V | \varphi_0 \rangle. \quad (6)$$

Модифицируя потенциал таким образом, значительно упрощают орбитали валентных электронов. Псевдопотенциал зависит при этом от вида используемой псевдоволновой функции.

Формализм псевдопотенциала был в последнее время использован в теории зонной структуры металлов [4], при рассмотрении электронного строения жидких металлов [5] и в некоторых задачах рассеяния электронов [6]. Значительный интерес представляет применение этого метода также для изучения высоковозбужденных (ридберговских) состояний атомных и молекулярных систем [2, 7].

Основную информацию о характере псевдопотенциала атомов инертных газов получают из экспериментальных значений длины рассеяния для электронов в пределе нулевой энергии. Эти значения составляют [8]: +1,19 а. ед. для гелия, +0,24 а. ед. для неона —1,70 а. ед. для аргона, —3,7 а. ед. для криптона и —6,5 а. ед. для ксенона. Таким образом, взаимодействие является сильно отталкивательным в случае гелия, атомы которого характеризуются низкой поляризуемостью. Возрастание поляризационного потенциала с ростом атомного номера приводит к возникновению притяжения электронов в случае аргона, криптона и ксенона. Соответственно указанной закономерности следует ожидать, что псевдопотенциал для атомных систем можно экстраполировать по рядам периодической системы.

Основываясь на данных о рассеянии медленных электронов на атомах гелия, мы подсчитали псевдопотенциал для этих атомов

$$V_p = V_A + V_e + V_R, \quad (7)$$

где V_A — сумма ядерного, кулоновского и обменного потенциалов, действующих на электрон; V_e — поляризационный потенциал, отвечающий деформации атомной оболочки добавочным электроном. Соответственно

$$V_A = -\frac{2}{r_3} + 2 \int \frac{u_{1s}(r_1) u_{1s}(r_1)}{r_{13}} d\tau_1 - \int \frac{u_{1s}(r_1) u_{1s}(r_3)}{r_{13}} P_{13} d\tau_1. \quad (8)$$

В выражении (8) r_3 — расстояние от свободного электрона до ядра; P_{13} — оператор перестановок. Для атома гелия мы используем набор Багуса — Гильберта в качестве хартри-фоковской 1s-орбитали. В пределе $k \rightarrow 0$ получаем (считая псевдоволновую функцию гладкой)

$$\begin{aligned} V_A = & -6,11632 \frac{e^{-1,453r}}{r} + 0,535625 \frac{e^{-2,906r}}{r} + 3,383189 \frac{e^{-4,359r}}{r} + \\ & + 0,197849 \frac{e^{-5,812r}}{r} + 2,2064609e^{-2,906r} + 2,026883e^{-4,359r} + \\ & + 0,191650e^{-5,812r}. \end{aligned} \quad (9)$$

Поляризационный потенциал был подсчитан в адиабатическом приближении и в предположении, что электроны оболочки поляризуются независимо¹. При расчете V_e в качестве волновых функций атомов гелия брались одноэлектронные слэтеровские орбитали. Были взяты компоненты потенциала $l = 0, 1, 2$, приведенные соответственно в статьях [10–12]. При этом компоненты $l = 0$ и $l = 1$ учитывают эффекты проникновения.

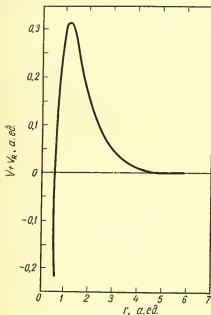


Рис. 8. Псевдопотенциал для атома гелия при $k \rightarrow 0$.

при расстоянии 7,8 а. ед. Из сказанного ясно, что взаимодействие электронов с гелием является отталкивательным и что эффекты поляризации оболочки мало существенны при рассмотрении рассеяния электронов на гелии. На основе описанного потенциала получают величину сечения рассеяния электронов на гелии при низких энергиях (ниже 0,5 эв), которая хорошо согласуется с экспериментом. Рассчитанные сечения согласуются также с точностью до нескольких процентов с сечениями, вычисленными в работе [13], где была учтена только компонента поляризации с $l = 1$ и не был определен потенциал. Вместо этого с помощью довольно сложных

Отталкивательная часть псевдопотенциала в пределе $k \rightarrow 0$ в случае гладкой псевдоволновой функции сводится к локальному потенциалу

$$V_R = -u_{1s}(r_3) \int u_{1s}(r_1) [V_A(r_1) + V_e(r_1)] d\tau_1, \quad (10)$$

дающему

$$V_R = 5,634646e^{-1,453r_3} + 3,434869e^{-2,906r_3} + 1,107442e^{-1,6875r_3}. \quad (11)$$

На рис. 8 представлен псевдопотенциал для рассеяния электронов на гелии. Пик псевдопотенциала лежит при значении расстояния (1,15 а. ед.), очень близком по величине к длине рассеяния (1,2 а. ед.). Псевдопотенциал не должен быть отрицательным до 6,7 а. ед.; он имеет яму глубиной $-0,0001109$ а. ед.

¹ Соответствующий подход обсуждался в статье [9а] и был применен в работе [9б].

вычислений было прямо решено уравнение (1). В заключение отметим, что сечения, вычисленные по описанному в настоящей работе методу без учета поляризационных эффектов, также согласуются с сечениями, вычисленными при аналогичных предположениях другими способами [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev., **116**, 287 (1959).
2. Cohen M. H., Heine V., Phys. Rev., **122**, 1821 (1961).
- 3a. Austin B. J., Heine V., Sham L. M., Phys. Rev., **127**, 276 (1962).
- 3b. Gilbert T. L., в печати.
4. Harrison W. A., Phys. Rev., **118**, 1182, 1190 (1960).
5. Harrison W. A., Phys. Rev., **129**, 2512 (1963).
6. Kestner N. R., Jortner J., Cohen M. H., Rice S. A., Phys. Rev., в печати.
7. Phillips J. C., Lectures in Theoretical Physics (Boulder, Colorado), Vol. 5, Wiley (Interscience), New York, 1963, p. 468.
8. O'Malley T. F., Phys. Rev., **130**, 1020 (1963).
- 9a. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **33**, 1212 (1960).
- 9b. Sinanoğlu O., Mortensen E. M., J. Chem. Phys., **34**, 1968 (1961).
10. Reeh H., Z. Naturforsch., **15A**, 377 (1960).
11. Bethe H. A., in «Handbuch der Physik», Vol. 24, Part 1, Edwards Bros., Ann Arbor, Michigan, 1943, p. 339 ff.
12. Callaway J., Phys. Rev., **106**, 868 (1957).
13. LaBahn R. W., Callaway J., Phys. Rev., **135**, A1539 (1964).
14. Moiseiwitsch B. L., Proc. Phys. Soc. (London), **77**, 721 (1960).

II-3. Электроны в жидкостях. II

Дж. Джортнер, С. А. Райс, Н. Р. Кестнер

1. Введение

Изучение связывания электронов в жидкостях было начато давно, так что уже в настоящее время эту проблему можно считать классической [1 а—в]. Действительно, в 1963 г. происходила конференция, посвященная столетию изучения металл-аммиачных растворов. Существуют различные причины, которые вызывают интерес к проблеме связанных и свободных электронов в жидкостях:

1. Выяснение природы отрицательно заряженных форм в системах, в которых электрон не образует химических связей, представляет значительный теоретический интерес. Другими словами, мы хотим знать, «что делают» избыточные электроны в жидкости.

2. Избыточные электроны можно использовать при изучении геометрии молекул и других свойств в жидком состоянии.

3. Понимание свойств изолированных электронов в жидкости может служить первым шагом к пониманию более сложных систем, таких, как смеси металл — расплавленные соли, жидкие металлы и жидкие органические полупроводники. Во всех этих системах перенос заряда носит, как считается, электронный характер. Однако отсутствие упорядоченной структуры не позволяет здесь непосредственно использовать теоретические представления, развитые в физике твердого тела.

Мы будем рассматривать следующие системы:

а) растворы металлов в таких полярных растворителях, как аммиак, амины и эфиры [1 а—в];

б) электроны в полярных растворителях, подобных воде или спиртам, для которых имеются спектроскопические доказательства образования сольватированных электронов [2а,б];

в) избыточные электроны в неполярных растворителях, таких, как жидкие гелий, аргон и т. п., где при крайне малых концентрациях электронов (порядка 10^5 см^{-3}) возможно экспериментальное изучение электропроводности [3];

г) системы металл — расплавленные соли [4];

д) жидкие металлы [5].

Остановимся теперь на некоторых современных теоретических подходах к описанию взаимодействия электронов с полярными

и неполярными растворителями. Отметим прежде всего, что исследование поведения электронов неполярных растворителей, таких, как жидкий гелий, позволяет получить ценную информацию о близкодействующих силах между электроном и молекулами растворителя. В неполярных жидкостях взаимодействие электрон — среда существенно слабее, чем в полярных. Наиболее успешная трактовка связи электронов в полярных растворителях была получена на основе использования континуальной модели. Раствор при этом приближенно представляется как непрерывная диэлектрическая среда, в которой дополнительным электроном порождается поле поляризации. Распределение заряда и уровни энергии электрона зависят от взаимодействия с этим поляризационным полем, которое в свою очередь определяется плотностью заряда. Следует подчеркнуть, что при такой трактовке энергия взаимодействия электрон — среда возникает как следствие далекодействующих сил.

2. Некоторые замечания о модели полярона

Проблема движения электрона в ионном кристалле привлекает внимание уже около тридцати лет. Ландау [6] указал, что избыточный электрон захватывается в диэлектрической среде в результате ее поляризации, вызываемой самим электроном. Представление о таком самозахвате было введено в связи с попыткой объяснения природы F -центров в ионных кристаллах. Как известно, применение указанной модели к электронам в зоне проводимости ионного кристалла осложняется из-за необходимости учета трансляционной инвариантности твердого тела и взаимодействий избыточного электрона с колебаниями решетки [7—9]. Для дальнейшего обсуждения полезно рассмотреть особенности теории полярона в применении к электронам в ионных кристаллах. Наиболее значительные электростатические силы, действующие на избыточный электрон в такой среде, соответствуют периодическому полю ионов. Свойства электрона в некоторой энергетической полосе могут быть представлены как свойства свободной частицы с эффективной массой m^* , отличающейся от массы электрона m_e . В совершенном кристалле отклонения от периодичности возникают из-за смещений частиц кристалла от средних положений. Такие смещения либо вызываются кулоновским полем избыточного электрона, либо являются следствием теплового возбуждения. Возникающее при этом электрическое поле может быть представлено как усредненное по пространству поляризационное поле при условии, что смещения решетки однородны вдоль нескольких ячеек. Подобное макроскопическое описание является пригодным, поскольку главные составляющие электрон-решеточного взаимо-

действия обязаны своим возникновением далекодействующим кулоновским силам.

Влияние электрона на решетку описывается посредством поляризованного поля P_t , которое можно разделить на две компоненты: оптическую поляризацию P_e , обусловленную колебаниями связанных электронов среды (с оптическими частотами, соответствующими ультрафиолетовой области), и инфракрасную («статическую») поляризацию P_D с резонансной частотой $\frac{\omega}{2\pi}$, лежащей в инфракрасной области. Таким образом,

$$P_t(r) = P_e(r) + P_D(r). \quad (1)$$

Статическое значение диэлектрической проницаемости D_s определим как

$$D_s = \frac{|D|}{|E|},$$

где векторы электрического смещения и электрического поля связаны с поляризацией соотношением

$$D = E + 4\pi P_t, \quad (2)$$

откуда

$$P_t = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{D_s} \right) D. \quad (3)$$

Простое выражение для P_D может быть получено при рассмотрении высокочастотного поля, не вызывающего появления инфракрасных компонент. В этом случае

$$D = D_{op} E \quad (4)$$

и

$$D = E + 4\pi P_e, \quad (5)$$

где D_{op} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость ($D_{op}^{1/2}$ представляет собой показатель преломления). Следовательно, инфракрасная поляризация может быть выражена в виде

$$P_D = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) D. \quad (6)$$

Для слабо связанных электронов соответствующее поле поляризации содержит только инфракрасную компоненту. Эффект оптической поляризации существен только в случае весьма прочно связанных избыточных электронов.

Рассмотрим некоторые качественные модели, которые позволят нам лучше понять основные стороны обсуждаемой проблемы. Свойства электрона определяются частотой $\frac{\omega}{2\pi}$ инфракрасных осцил-

ляций среды. При низких частотах скорость избыточного электрона много больше скоростей ионов и можно считать, что электрон адиабатически следует за флуктуациями поля поляризации. В этом случае поле поляризации можно трактовать как классическое. На больших расстояниях порождаемое электроном поле является кулоновским, но поскольку пространственная область, в которой локализован электрон, имеет конечные размеры, на малых расстояниях потенциал остается ограниченным. Если считать электрон локализованным в сфере радиуса l , то потенциальная энергия будет иметь величину порядка $-\frac{e^2}{l} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right)$, а кинетическая энергия — порядка $\frac{\hbar^2}{8ml^2}$. Грубая оценка собственной энергии электрона в решетке соответственно дает величину

$$\epsilon_1 \sim \frac{\hbar^2}{8ml^2} - \frac{e^2}{l} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right). \quad (7)$$

Значение l , минимизирующее эту энергию, равно

$$l \sim \frac{\hbar^2}{8me^2} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right)^{-1}. \quad (8)$$

Следует отметить, что для ионных кристаллов $(1/D_{op} - 1/D_s)$ лежит в пределах от 0,2 до 0,4; таким образом, l может быть меньше параметра решетки. В данном приближении энергия ϵ_1 равна

$$\epsilon_1 \sim -\frac{m^*e^2}{8\pi^2\hbar^2} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right)^2. \quad (9)$$

Предыдущее низкочастотное приближение, очевидно, теряет смысл, когда частота колебания решетки становится настолько большой, что движение решетки может согласовываться с движением электрона. В этом случае период решеточных колебаний меньше времени, за которое электрон пробегает расстояние l . Рассмотрим динамическую задачу взаимодействия электрона, имеющего скорость v , с колебаниями решетки. Электрон будет создавать поле поляризации только на расстояниях, больших $\frac{v}{\omega}$.

Однако при этом соответственно ограничению положения электрона в пространстве его дебройлевская волна $\frac{h}{mv}$ не должна пре-

восходить $\frac{v}{\omega}$, так что $v \sim \left(\frac{\hbar\omega}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$. Если пренебречь кинетической энергией электрона (ввиду относительно малой его пространственной локализации), то его собственная энергия будет равна потенциальной энергии заряда, распределенного по сфере радиу-

са $\frac{v}{\omega}$:

$$\varepsilon_2 \sim -\frac{e^2 \omega}{v} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) = -e^2 \left(\frac{m \omega}{2\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right); \quad (10)$$

в рассмотренных двух моделях собственную энергию полярона полезно записать в единицах $\hbar \omega$:

$$-\frac{\varepsilon_1}{\hbar \omega} = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon_2}{\hbar \omega} \right)^2 = \frac{1}{8\pi^2} \frac{m^* e^4}{\hbar^3 \omega} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right)^2.$$

При этом целесообразно также ввести безразмерную константу связи α , играющую важную роль в теории полярона,

$$\alpha = e^2 \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \left(\frac{m^*}{2\omega \hbar^3} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

При малых α имеет место неравенство $|\varepsilon_1| < |\varepsilon_2|$.

Как станет ясным из дальнейшего, приведенные качественные аргументы получают подтверждение также при более строгой трактовке.

Наметим теперь основные черты рассмотрения задачи полярона. Полный гамильтониан системы состоит из трех частей: собственной энергии $H_{\text{осц}}$ диэлектрика, связанной с колебаниями среды; энергии взаимодействия $H_{\text{вз}}$ электрона с полем поляризации; кинетической энергии электрона H_e ; т. е.

$$H = H_e + H_{\text{осц}} + H_{\text{вз}}. \quad (12)$$

Полный гамильтониан системы можно также записать в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 + \frac{\hbar \omega}{2} \sum_{\mathbf{w}} (b_{\mathbf{w}}^* b_{\mathbf{w}} + b_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}}^*) + \\ + 4\pi i \left(\frac{e^2 \hbar}{2\gamma \omega V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{w}} \frac{1}{|\mathbf{w}|} (b_{\mathbf{w}}^* e^{-i\mathbf{w} \cdot \mathbf{r}_e} - b_{\mathbf{w}} e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{r}_e}), \quad (13)$$

где $b_{\mathbf{w}}$ и $b_{\mathbf{w}}^*$, соответствующие фурье-компонентам поля поляризации, являются операторами порождения и уничтожения фононов.

Параметр $\gamma = \frac{\omega^2}{4\pi} (D_{op}^{-1} - D_s^{-1})$ определяется свойствами системы; \mathbf{r}_e — электронная координата.

Теперь мы уже можем перейти к весьма интересной задаче нахождения уровней энергии системы, состоящей из электрона и фононов. Эта задача является частным случаем задачи о связи частицы со скалярным полем, решаемой с помощью общей техники теории поля. Рассмотрим здесь два предельных случая слабой и сильной связи электрона со средой.

В случае слабой связи проще всего использовать теорию возмущений. В качестве нулевых волновых функций берутся при этом собственные функции $H_e + H_{\text{осп}}$, а $H_{\text{вз}}$ рассматривается как возмущение. Нулевая электронная волновая функция может быть взята в виде плоской волны

$$|K\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iK \cdot r_e} \quad (14)$$

и энергия связи записана как

$$\varepsilon(0) = -e^2 \left(\frac{1}{D_{\text{оп}}} - \frac{1}{D_s} \right) \left(\frac{m^* \omega}{2\hbar} \right)^{1/2} = -\alpha \hbar \omega. \quad (15)$$

Рассмотрение по теории возмущений ограничено случаем слабых взаимодействий, т. е. случаем $\alpha < 1$. Однако выражение (15) получается также вариационным методом, так что оно остается пригодным при α , значительно больших единицы.

Задача сильной связи рассматривается вариационным методом с пробной функцией, имеющей вид произведения электронной волновой функции $\psi_e(\mathbf{r}_e)$ (зависящей только от координат электрона) на решеточную функцию Φ (зависящую от координат поляризационных волн)

$$\Psi = \psi_e(\mathbf{r}_e) \Phi. \quad (16)$$

Применение вариационного принципа дает уравнение самосогласованного поля

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 \psi_e + \langle \Phi^* | H_{\text{вз}} | \Phi \rangle \psi_e = \lambda_1 \psi_e, \quad (17)$$

где λ_1 — множитель Лагранжа. Формула (17) представляет собой волновое уравнение движения электрона в поле с самосогласованным потенциалом

$$\langle \Phi^* | H_{\text{вз}} | \Phi \rangle = -e^2 \left(\frac{1}{D_{\text{оп}}} - \frac{1}{D_s} \right) \int \frac{\psi_e^*(\mathbf{r}) \psi_e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} d^3\mathbf{r}, \quad (18)$$

так что уравнение, полученное для ψ_e , является интегральным. Уравнения (17) и (18) были выведены первоначально Ландау и Пекаром [10] с использованием классических электростатических аргументов.

Чтобы потенциал (18) принимал достаточно большие по модулю и отрицательные значения, волновая функция ψ_e должна быть большой только в ограниченной области пространства. Простейшей вариационной волновой функцией, удовлетворяющей такому условию, является функция вида водородоподобной $1s$ -волновой функции

$$\psi_e = \left(\frac{\mu^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}, \quad (19)$$

где \mathbf{r}_0 — произвольный радиус-вектор; μ — вариационный параметр.

Собственная энергия полярона в случае сильной связи определяется выражением

$$\varepsilon(0) = -\frac{25}{512} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right)^2 \frac{m^* e^4}{\hbar^2} = -\frac{25}{256} \alpha^2 \hbar \omega,$$

где

$$m^* = m_e \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{5}{8} \right)^3 \alpha^4 \right]. \quad (20)$$

Значения энергий нижних состояний электрона в полярном кристалле даются формулами (15) и (20). Поскольку оба эти результата выведены вариационным методом, то они на самом деле должны давать верхний предел энергии соответствующей системы. Таким образом, лучшим из двух выражений (15) и (20) следует считать то, которое дает меньшее значение энергии. Согласно сказанному,

$$\varepsilon(0) = -\alpha \hbar \omega; \quad \left(\alpha < \frac{256}{25} \right) \quad (21)$$

и

$$\varepsilon(0) = -\frac{25}{256} \alpha^2 \hbar \omega; \quad \left(\alpha > \frac{256}{25} \right).$$

Для типичного ионного кристалла, например NaCl , $D_{op} = 2,3$; $D_s = 5,6$ и $\omega \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$. Полагая m^* равным массе свободного электрона ($m_e = m^*$), получаем $\hbar \omega = 0,03 \text{ эв}$ и $\alpha = 6$. Следовательно, применив предел слабой связи, для собственной энергии и эффективной массы мы получаем значения $\varepsilon(0) = -0,18 \text{ эв}$ и $m^* = 2m_e$. Формализм слабой связи пригоден для большинства ионных кристаллов, так что свойства избыточного электрона в этих средах существенно не зависят от взаимодействия с полем поляризации среды. Наиболее важным следствием приведенного рассмотрения является то, что в его рамках мы не получаем теоретических аргументов в пользу существования самозахвата дополнительного электрона, т. е. в упорядоченном ионном кристалле никакая из точек среды не является выделенной. Иначе говоря, предел слабой связи приводит к возмущенным функциям блоховского типа, характеризующимся равной вероятностью нахождения электрона во всех точках среды. Таким образом, в случае ионных кристаллов современное описание полярона соответствует движению электрона совместно с поляризацией среды.

При рассмотрении электронов в полярных жидкостях нужно иметь в виду следующие важные особенности:

1) Энергия связи избыточного электрона здесь много больше, чем в случае ионных кристаллов, и составляет 1—2 эв. В резуль-

тате

$$\epsilon \gg \hbar\omega, \quad (22)$$

и соответственно влияние молекулярного движения среды играет меньшую роль.

2) Вклад вращательной поляризации полярной среды должен быть включен в статическую (инфракрасную) поляризацию. Поляризационное поле, индуцированное дополнительным электроном, ведет к локальным структурным изменениям среды, и соответственно становится возможной локализация дополнительного электрона в определенной точке среды.

3) Локальные изменения, вызываемые близкодействующими силами отталкивания электрон — среда, могут вести к образованию полостей.

Приведенные качественные аргументы свидетельствуют в пользу предположения о том, что состояние электрона в полярных растворителях может описываться как предельный случай сильно связанного локализованного полярона.

Общая задача влияния диэлектрических эффектов среды на слабо связанные электроны рассматривалась ранее [11] с квантовомеханической точки зрения. При этом были использованы два различных приближения: адиабатическое приближение и приближение независимых частиц.

3. Континуальные модели диэлектрика

Рассмотрим общую систему, состоящую из диэлектрической среды, фиксированного дополнительного заряда z (или в общем случае распределения положительного заряда ρ_z) и дополнительного электрона. Общий вид гамильтониана для такой системы задается выражением

$$H_T = T_n + h + T_e + v_{ze} + \sum_i v_{zi} + \sum_n v_{zn} + \sum_i v_{ei} + \sum_n v_{en}, \quad (23)$$

где T_n — кинетическая энергия ядра; h — гамильтониан среды в отсутствие z и e и при фиксированной конфигурации ядер; T_e — кинетическая энергия дополнительного электрона; v_{ze} — взаимодействие между зарядом z (локализованным в точке \mathbf{r}_z) и дополнительным электроном e ; v_{zi} и v_{zn} — энергии взаимодействия заряда z с электроном среды i и ядром среды n соответственно; v_{ei} и v_{en} — энергии взаимодействия дополнительного электрона с электроном среды i и ядром среды n соответственно. Энергия среды определяется выражением

$$h_m = h + \sum_i v_{zi} + \sum_n v_{zn} + \sum_i v_{ei} + \sum_n v_{en} \quad (24)$$

и включает, кроме собственной энергии, члены, отвечающие поляризации.

Запишем

$$H_T = T_n + \hbar_m + T_e + v_{ze} = T_n + H, \quad (25)$$

так что полная энергия E системы получается при решении уравнения Шрёдингера

$$H_T \Psi = E \Psi.$$

В адиабатическом приближении ядерное движение можно отделить от электронного движения. Собственная функция может быть представлена в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_e, \mathbf{r}_n) = \varphi_{\mathbf{r}_n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_e) \chi(\mathbf{r}_n), \quad (26)$$

где электронная волновая функция $\varphi_{\mathbf{r}_n}$, зависящая от координат ядер как от параметров, определяется уравнением

$$H \varphi_{\mathbf{r}_n} = E(\mathbf{r}_n) \varphi_{\mathbf{r}_n}, \quad (27)$$

а полная энергия системы находится из уравнения

$$[T_n + E(\mathbf{r}_n) - E] \chi(\mathbf{r}_n) = 0. \quad (28)$$

Удобно рассматривать для простоты предельный случай бесконечно тяжелых ядер, когда нет ядерных колебаний. В этом случае значение полной энергии системы получается из условия

$$\frac{\delta E(\mathbf{r}_n)}{\delta \mathbf{r}_n} = 0 \text{ при всех } \mathbf{r}_n. \quad (29)$$

Поскольку уравнение (27) нельзя решить точно, приходится использовать приближенные волновые функции.

При формулировке адиабатического приближения предполагается, что средняя скорость дополнительного слабо связанного электрона мала по сравнению со скоростью валентных электронов и электронов замкнутых оболочек молекул среды. Такое предположение следует из того, что при малой энергии связи, согласно теореме вириала, кинетическая энергия дополнительного электрона также относительно мала. В таком случае можно использовать приближение, эквивалентное адиабатическому приближению молекулярной физики. Предполагают, что на электроны среды действует поле фиксированного точечного заряда, который временно находится в покое. В то же время на слабо связанный электрон воздействует потенциал усредненного распределения зарядов, обусловленный электронами среды. Подобный подход аналогичен трактовке высоковозбужденных состояний атома гелия, предложенной Бете, и описанию поляризации замкнутой оболочки согласно Синаноглу.

Различие в описании прочно связанных электронов среды и слабо связанного дополнительного электрона проявляется в записи волновой функции

$$\Phi_{r_n, r_e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_e) = \Phi_{r_n, r_e}(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_e), \quad (30)$$

где $\Phi_{r_n, r_e}(\mathbf{r}_i)$ — волновая функция электронов среды, параметрически зависящая от положения \mathbf{r}_e дополнительного электрона, который представляется волновой функцией $\psi(\mathbf{r}_e)$. В адиабатическом приближении член кинетической энергии T_e отбрасывается и волновая функция электронов среды получается из соотношения

$$\hbar m \Phi_{r_n, r_e}(\mathbf{r}_i) = e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_n) \Phi_{r_n, r_e}(\mathbf{r}_i). \quad (31)$$

Уравнение (31) описывает состояние электронов среды при фиксированной конфигурации ядер и дополнительного электрона. Полная энергия при фиксированной ядерной конфигурации определяется уравнением

$$[T_e + v_{ze} + e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_n)] \psi(\mathbf{r}_e) = E(\mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}_e). \quad (32)$$

Решение (32) было найдено путем сочетания разложения теории возмущений и вариационного метода. В таком приближении полная энергия системы имеет вид

$$E = \langle \psi | T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + \frac{e}{2} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) f | \psi \rangle, \quad (33)$$

где f — электростатический потенциал для распределения заряда $e|\psi|^2$, определяемый уравнением

$$\nabla^2 f = 4\pi e |\psi|^2. \quad (34)$$

Существенно, что функция потенциальной энергии (33) зависит от волновой функции ψ . Таким образом, мы приходим к электронной задаче самосогласованного поля. При применении вариационного принципа $\left(\frac{\delta E}{\delta \psi} \right) = 0$ собственная энергия ε избыточного электрона может быть найдена по уравнению

$$\left[T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + e \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) f \right] \psi = \varepsilon \psi. \quad (35)$$

При этом отсчет ведется от энергии поляризованной среды. При больших расстояниях потенциальная функция самосогласованного поля $e \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) f$ переходит в свою предельную форму $-\frac{e}{r} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right)$, которая представляет собой просто приближенное выражение Ландау [6] для поля статической поляризации (т. е. атомной и дипольной поляризации). Уравнения (33) и (35)

совпадают с уравнениями теории полярона с сильной связью [6, 10].

В рассматриваемом адиабатическом приближении предполагается, что электронная поляризация среды не дает вклада в энергию связи дополнительного электрона. Возникает вопрос, правильно ли это при рассмотрении энергии электрона в полярных растворителях. Физической основой адиабатического приближения для описания электронов является то обстоятельство, что энергия связи дополнительного электрона много меньше энергии связи электронов среды. Иначе говоря, при оправданности этого приближения собственная энергия ϵ избыточного электрона должна быть много меньше энергии первого электронного возбуждения молекул среды. В случае электронов в полярных растворителях, например в жидком аммиаке, энергия связи имеет порядок 1—2 эв, в то время как энергия первого возбуждения молекул растворителя составляет примерно 5 эв. Таким образом, применение адиабатического приближения нельзя здесь *a priori* считать оправданным. В ионных кристаллах, где собственная энергия избыточного электрона много меньше по величине (порядка 0,05 эв) [8], применение адиабатического приближения для описания электронов значительно более физически обосновано. Для исследования связи электронов в полярных растворителях следует применять другую трактовку: метод независимых частиц, или схему Хартри — Фока.

В основе метода независимых частиц лежит представление, согласно которому каждый электрон движется в усредненном поле других электронов. Соответственно на электроны среды воздействует среднее распределение заряда избыточного электрона. Электронная волновая функция системы, состоящей из s электронов среды (которые располагаются на спин-орбиталях $\varphi_1, \dots, \varphi_s$) и дополнительного электрона с волновой функцией ψ , представляется антисимметризованным произведением

$$\Psi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_e) = A\varphi_1(1) \dots \varphi_s(s) \psi(s+1). \quad (36)$$

При замене кулоновского и обменного взаимодействий дополнительного электрона со средой на поляризационное взаимодействие с непрерывным диэлектриком полная энергия принимает вид

$$E = \langle \psi | T_e + v_{ze} | \psi \rangle + U + \mu_0, \quad (37)$$

где μ_0 — собственная энергия среды в отсутствие зарядов; U — энергия поляризации диэлектрической среды при наличии в ней фиксированного заряда z и распределения заряда избыточного электрона. Согласно простым электростатическим рассуждениям,

$$U = -\frac{1}{8\pi} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \int \mathbf{D} \cdot \mathbf{D} d\tau. \quad (38)$$

Вектор электрического смещения можно разделить на две составляющие — одну, связанную с фиксированным зарядом, и другую, связанную с добавленным электроном,

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_e + \mathbf{D}_z; \quad (39)$$

причем вклад избыточного электрона определяется уравнением

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_e = -4\pi e |\psi|^2. \quad (40)$$

Используя определение электростатического потенциала f [уравнение (34)], имеем

$$\mathbf{D}_e = -\nabla f, \quad (41)$$

и составляющая вектора смещения, относящаяся к фиксированному заряду z , равна

$$\mathbf{D}_z = -\nabla v_{ze}. \quad (42)$$

После ряда простых математических преобразований полная энергия системы (отсчитанная от полной энергии среды, поляризованной фиксированным зарядом z) принимает вид

$$E = \langle \psi | T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + \frac{e}{2} \left(1 - \frac{1}{D_s} \right) f | \psi \rangle. \quad (43)$$

Применение вариационного условия $\frac{\delta E}{\delta \psi} = 0$ приводит теперь к следующему соотношению для собственной энергии дополнительного электрона:

$$\left[T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + e \left(1 - \frac{1}{D_s} \right) f \right] \psi = \epsilon \psi, \quad (44)$$

причем $\nabla^2 f = 4\pi e |\psi|^2$. Для основного состояния системы энергия E равна теплоте растворения электрона в полярной среде. Разность энергий E и ϵ представляет в этом случае энергию π поляризации среды, необходимую для образования потенциальной ямы $e \left(1 - \frac{1}{D_s} \right) f$,

$$\pi = E - \epsilon = \frac{e}{2} \left(1 - \frac{1}{D_s} \right) \langle \psi | f | \psi \rangle. \quad (45)$$

Главное различие между этими результатами и результатами, получающимися при использовании электронного адиабатического приближения, связано с тем, что в схеме самосогласованного поля электронная поляризация дает вклад в энергию связи электрона. Учет вклада электронной поляризации в энергию связи электрона привел ранее к успешным результатам при рассмотрении возбужденных состояний отрицательных ионов в растворах [12] и при рассмотрении металл-аммиачных растворов [13]. По-видимому, изучение электрона в полярных растворителях должно основываться на схеме самосогласованного поля.

Таким образом, мы пришли к выводу, что описание поведения избыточного электрона в полярных растворителях может быть сведено к достаточно простой одноэлектронной задаче. Следует подчеркнуть, что решение уравнений (43)—(45) связано с решением задачи самосогласованного поля, так как потенциальная энергия, включающая функцию f , зависит от распределения заряда самого электрона. Интегро-дифференциальное уравнение (44) может быть решено относительно ϵ вариационным методом, как это было предложено Моттом и Джерни [14]. Другим способом полная энергия системы может быть получена из уравнения (43). В настоящем рассмотрении будет использован последний метод.

4. Диэлектрические модели для электронов в полярных растворителях

Исследование металл-аммиачных систем позволяет получить довольно много данных о связи электронов в растворе. Рассмотрим ряд свойств таких систем, поскольку это облегчит нам дальнейшую трактовку связанных состояний электронов в полярных растворителях.

Сейчас достаточно точно установлено [1], [13], что в разбавленных металл-аммиачных растворах (ниже 10^{-3} M) электроны существуют как отдельные неспаренные частицы, не связанные с катионами металлов. Недавнее обнаружение сольватированных электронов в воде с помощью техники импульсного радиолиза [2] служит независимым доказательством того, что присутствие щелочных катионов не обязательно для стабилизации электрона в полярных растворителях.

Для разбавленных металл-аммиачных растворов следует предположить, что электрон связан в некоторой ловушке. Присоединение электрона к одиночной молекуле полярного растворителя с образованием сольватированного отрицательного иона маловероятно, так как соответствующие молекулы не характеризуются положительным сродством к электрону. Кроме того, первая свободная орбиталь молекул воды и аммиака относится к $3s\sigma$ -типу с существенным перекрытием заряда с соседними молекулами растворителя. Таким образом, рассмотрение электрона как связанного с одной молекулой растворителя представляется необоснованным.

Экспериментальные свидетельства в пользу образования полостей (заполненных, по-видимому, электронами) в металл-аммиачных растворах основываются на данных по объемному расширению. Результаты соответствующих измерений [15, 16] обычно интерпретируют как указание на образование полостей с радиусом 3,0—3,4 Å (если считать эти полости сферическими). Очевидно,

разрыв водородных связей также может вносить вклад в эффект объемного расширения.

Следует подчеркнуть, что образование полостей не даёт вклада в энергию стабилизации электронов, которая связана с близкодействующими силами. Близкодействующие силы, возникающие между распределением заряда дополнительного электрона и соседними молекулами растворителя, приводят к суммарному электрон-молекулярному отталкиванию. Подобные отталкивательные взаимодействия являются следствием перекрывания распределения заряда избыточного электрона с зарядами электронов среды и частично компенсируются поляризацией замкнутых оболочек. Размер полостей определяется следующими тремя факторами: а) близкодействующим отталкиванием, б) уменьшением энергии основного состояния при возрастании размера полости R_0 в результате взаимодействия с поляризационным полем, в) энергией, необходимой для образования полостей из-за поверхностного натяжения. В настоящей трактовке априорное вычисление R_0 невозможно из-за трудности расчета близкодействующих сил [пункт (а)]. Соответственно радиус полости рассматривается как параметр теории.

Необходимо также принять во внимание роль сравнительных размеров электронных полостей в различных полярных растворителях. В случае растворителей с сильно связанным водородом, таких, как вода, энергия поверхностного натяжения при образовании полостей должна быть больше, чем в жидком аммиаке. Соответственно разумно предположить, что электронные полости в воде, если они конечно существуют, должны быть существенно меньше, чем полости в жидком аммиаке. Для воды описанная выше модель была предложена Онгагером [17] и Джортнером [18].

В нашей трактовке было использовано приближение независимых частиц в диэлектрической модели для описания основного состояния электрона в разбавленных (ниже 10^{-3} М) металл-аммиачных растворах. Так как взаимодействиями электрона с катионами можно пренебречь, мы приняли $v_{ze} = 0$. Было сохранено предположение о сферическом характере потенциальной ямы. В случае сферически симметричной ловушки электростатический потенциал f [см. уравнение (34)] принимает простой вид

$$f(r) = - \int_r^{\infty} \frac{p(t)}{t^2} dt, \quad (46)$$

где $p(t)$ — доля электронного заряда в области $0 \leq r \leq t$

$$p(t) = e \int_0^t |\psi|^2 d\tau. \quad (47)$$

При использовании однопараметрической $1s$ -волновой функции

$\psi_{1s} = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\lambda r}$ электростатический потенциал, зависящий от ψ_{1s} , принимает вид

$$f_{1s}(r) = -\frac{e}{r} + \frac{e(1+\lambda r)e^{-2\lambda r}}{r}. \quad (48)$$

Выражение (48) совпадает с кулоновским потенциалом при больших r , но при малых r отклоняется от него в положительную сторону и стремится к постоянной при $r \rightarrow 0$. При изучении свойств электрона в сферической полости было предположено, что потенциал $f(r)$ непрерывен на ее границе и постоянен внутри полости, так что $f(r) = f(R_0)$ при $r < R_0$. Это приводит к следующему выражению для полной энергии E_{1s} основного состояния системы:

$$E_{1s} = \int_0^\infty \psi_{1s} \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \right) \psi_{1s} d\tau + \frac{e}{2} \left(1 - \frac{1}{D_s} \right) f_{1s}(R_0) \int_0^{R_0} \psi_{1s}^2 d\tau + \\ + \frac{e}{2} \left(1 - \frac{1}{D_s} \right) \int_{R_0}^\infty f(r) \psi_{1s}^2 d\tau. \quad (49)$$

Полная энергия системы может быть далее представлена в виде

$$E_{1s} = \left[\frac{x^2}{2R_0^2} - \frac{\gamma_D}{2R_0} + \frac{\gamma_D}{R_0} (1+x) e^{-2x} - \right. \\ \left. - \frac{\gamma_D}{2R_0} e^{-4x} (1 + \frac{21}{8}x + \frac{5}{2}x^2 + x^3) \right] \frac{e^2}{a_0}, \quad (50)$$

где $x = \lambda R_0$ и $\gamma_D = \left(1 - \frac{1}{D_s}\right)$. Согласно вариационной теореме, λ определяется из условия

$$\frac{\delta E_{1s}}{\delta x} = 0. \quad (51)$$

Следует отметить, что в предельном случае $R_0 = 0$ выражение (50) принимает простой вид

$$E_{1s} = \frac{\hbar^2 \lambda^2}{8\pi^2 m} - \frac{5e^2 \lambda \gamma_D}{16}, \quad (52)$$

и, следовательно, из условия (51) вытекает, что

$$\lambda = \frac{5}{16} \gamma_D a_0 \quad (53)$$

и

$$E_{1s} = -\frac{25}{512} \gamma_D^2 \frac{e^2}{a_0}, \quad (54)$$

где $a_0 = 0,528 \text{ \AA}$ — боровский радиус атома водорода.

Уравнение (51) было решено численно для e -центров в аммиачных растворах при R_0 0—4,2 Å [19]. Было найдено, что E_{1s} убывает по абсолютной величине с возрастанием R_0 . Подобный расчет в сочетании с определением близкодействующих сил отталкивания и энергии поверхностного натяжения необходим для теоретической оценки R_0 .

5. Термохимические данные и распределение заряда

Термохимические данные предоставляют важную информацию о структуре и характере связи в растворах металлов, в частности информацию о теплоте растворения электрона в разбавленных растворах металлов и об энергии диссоциации сложных центров на более простые части.

Энергия сольватации электрона в аммиаке подсчитана по теплотам растворения щелочных металлов в этом растворителе [20 а—г]. Чтобы по этим данным определить теплоту растворителя электрона, надо вычислить теплоты растворения катионов. Теплоты растворения отдельных катионов могут быть найдены с помощью данных о теплотах растворения солей в жидком аммиаке, которые были табулированы Джолли [21]. Были проведены вычисления по методу Вервея [22]. Вычисленные значения полных теплот растворения получены использованием значения $H_{sH^+} = 286$ ккал/моль для теплоты растворения протона. Анализ экспериментальных данных [13] показывает, что теплота растворения электрона, равная 1,7 эв, не зависит от характера катиона. При этом абсолютное значение H_{se} должно быть принято с определенными оговорками ввиду известных трудностей оценки теплот растворения отдельных ионов. В связи с этим абсолютное значение H_{se} , по-видимому, надежно только с точностью $\pm 0,7$ эв. Полученные из экспериментов результаты приведены в табл. 9 одно-

Таблица 9

Теоретические значения теплоты растворения e -центра в аммиаке

Метод	R_0 , Å	H_{se} , эв
Простая полярная модель [13]	3,2	1,60
Диэлектрическая модель в подходе ССП [19]	0 3,2	1,21 0,92
Эксперимент [19]	—	$1,7 \pm 0,7$

временно с результатами расчетов по различным моделям диэлектрика с e -центром. Простая поляронная модель [19], завышающая энергию связи электрона, обнаруживает все же весьма хорошее согласие с экспериментом. Однако предсказания, основанные на трактовке модели полостей в рамках метода самосогласованного поля, также оказываются вполне разумными.

Для определения собственной энергии основного состояния электрона в ловушке значительные возможности предоставляет фотоэффект. В работах [23а, б] был определен порог фотоэффекта для растворов натрия, калия и цезия в аммиаке; он оказался равным 1,5—1,6 эв. Порог фотоэффекта связан с собственной энергией соотношением

$$a = -\varepsilon + \eta,$$

где η — скачок потенциала на поверхности жидкости. Не только величина, но и знак этого скачка неизвестны. Если фотоэлектрическая эмиссия происходит из e -центра, то с помощью ССП-значения $\varepsilon_{1s} = -2,4$ эв при $R_0 = 3,2$ Å мы находим, что $\eta = -0,8$ эв.

Вообще интерпретация имеющихся энергетических данных по металлическим растворам содержит, к сожалению, много неоднозначностей. Значительно более полную информацию можно получить из данных по распределению заряда и из спектроскопических исследований. Спектры ЭПР, ЯМР и магнитной релаксации являются потенциально важными источниками информации о распределении заряда в различных ловушках.

Процессы парамагнитной релаксации для электронов в умеренно разбавленных металл-аммиачных растворах ($< 0,15$ M) были истолкованы [24] как происходящие при сверхтонком взаимодействии с ядром N^{14} . Такое предположение согласуется также с данными ЯМР. Исходя из времени парамагнитной релаксации

Таблица 10

Распределение заряда e -центра в растворах натрия в аммиаке

Метод	R_0 , Å	$r_B^{1s} = \frac{1}{\lambda}$, Å
Простой полярон [13] Диэлектрическая модель в подходе ССП [19]	3,2	2,88
	0	1,78
	3,2	2,64
Эксперимент [24]	0	2,56
	3,0	1,60

и данных по найтовскому сдвигу для N^{14} [25а, б] можно построить эффективную волновую функцию сольватированного электрона в разбавленных растворах. Расчеты, основанные на такой волновой функции, можно сравнить с модельными вычислениями характеристик ϵ -центра. Как видно из табл. 10, при этом получается разумное соответствие между двумя подсчетами, что является существенным подтверждением правильности диэлектрической модели ϵ -центра.

6. Возбужденные состояния электронов в полярных растворителях

Наиболее важную информацию о возбужденных состояниях растворенных электронов в ловушках можно получить из оптических данных. Исследование возбужденных состояний дополнительного электрона вообще существенно для понимания закономерностей поглощения света в полярной среде. Очевидно, для рассмотрения возбужденных состояний, находящихся в равновесии с распределением ядер, нужно только подставить в выражения (43)–(45) волновые функции ψ_i , описывающие возбужденные состояния. Для соответствующей вариационной трактовки возбужденного состояния функция ψ_i должна быть ортогональной к волновой функции ψ основного состояния избыточного электрона. При выполнении вычислений возникают известные трудности, связанные с несферическим распределением заряда в возбужденном состоянии, из-за чего появляется угловая зависимость в электростатическом потенциале f_i , соответствующая характеру распределения заряда $e|\psi_i|^2$ в возбужденном состоянии. В настоящем рассмотрении мы пренебрежем угловой зависимостью и будем брать усредненное сферически симметричное распределение заряда в возбужденном состоянии. В одноэлектронном приближении получается следующий результат для энергии франк-кондоновского возбужденного состояния:

$$E_i^V = \langle \psi_i | T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + \frac{e}{2} \left(1 - \frac{1}{D_{op}} \right) f_i + e \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) f | \psi_i \rangle - \frac{e}{2} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \langle \psi | f | \psi \rangle. \quad (55)$$

Собственная энергия возбужденного состояния ϵ_i , определяется из уравнения

$$\left[T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + e \left(1 - \frac{1}{D_{op}} \right) f_i + e \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) f \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (56)$$

При этом использование одноэлектронного приближения в случае возбужденного состояния опять приводит к задаче самосогласованного поля.

Первым возбужденным состоянием сольватированного электрона в полярном растворителе является $2p$ -состояние, и полосы поглощения для соответствующих центров следует относить к переходам $1s \rightarrow 2p$. Отметим, что получающееся при этом возбужденное $2p$ -состояние не является равновесным из-за ограничений, накладываемых принципом Франка — Кондона. Положения ядер среды не изменяются во время электронного перехода, и возбужденное состояние электрона следует рассматривать при конфигурации ядер, соответствующей основному состоянию. Соответственно ориентационная (статическая) поляризация оптически возбужденного $2p$ -состояния определяется распределением заряда $e|\psi_{1s}|^2$. С другой стороны, электронная поляризация в возбужденном состоянии определяется распределением заряда в возбужденном $2p$ -состоянии. Такое неравновесное возбужденное состояние также рассматривалось вариационным методом с использо-

ванием одноэлектронной волновой функции $\psi_{2p} = \left(\frac{\alpha^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} re^{-\alpha r} \cos \theta$. Энергия рассматриваемого возбужденного состояния может быть найдена из соотношения

$$h\nu = E_{2p}^V - E_{1s}. \quad (57)$$

Полная энергия возбужденного $2p$ -состояния определяется при обычном вариационном рассмотрении. С помощью соотношений (55) и (57) энергию возбуждения $1s \rightarrow 2p$ для e -центра можно записать в виде

$$\begin{aligned} h\nu = & -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left[\int \psi_{2p} \nabla^2 \psi_{2p} d\tau - \int \psi_{1s} \nabla^2 \psi_{1s} d\tau \right] + \\ & + e \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \left[\int \psi_{2p}^2 f_{1s} d\tau - \int \psi_{1s}^2 f_{1s} d\tau \right] + \\ & + \frac{e}{2} \left(1 - \frac{1}{D_{op}} \right) \left[\int \psi_{2p}^2 f_{2p} d\tau - \int \psi_{1s}^2 f_{1s} d\tau \right]. \end{aligned} \quad (58)$$

Приведенный результат легко истолковать: первый член является разностью кинетических энергий, второй член — разностью между ориентационными (статическими) поляризациями в двух состояниях и последний член — разностью составляющих энергий электронной поляризации.

Сила осциллятора для $1s \rightarrow 2p$ -перехода может быть сразу получена из значения недиагонального матричного элемента дипольного перехода

$$\bar{R} = e \langle \psi_{1s} | z | \psi_{2p} \rangle \quad (59)$$

и равна

$$f = 4,7 \cdot 10^{-9} h\nu \bar{R}^2, \quad (60)$$

где $h\nu$ — энергия перехода (см^{-1}), \bar{R} выражено в дебаевских единицах (D).

Широкая бесструктурная полоса инфракрасного поглощения в разбавленных металлических растворах, расположенная в области 6700 см^{-1} [1] и не зависящая от природы катиона, приписывается e -центру. Поглощение при этом интерпретируется как следствие перехода $1s \rightarrow 2p$. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями в рамках поляронной модели представлено в табл. 11. Энергия перехода и сила осциллятора находятся в превосходном согласии с теорией.

Таблица 11

Энергия перехода и сила осциллятора для e -центра
в жидком аммиаке

Метод	$h\nu_{\text{макс}}, \text{ эв}$	f
Простой полярон [13], $R_0 = 3,2 \text{ \AA}$	0,81	0,65
Модель в подходе ССП [19], $R_0 = 3,2 \text{ \AA}$	0,93	0,70
Эксперимент	0,80	0,72

Интерпретация формы полосы e -центра в аммиачных растворах представляет значительные затруднения. Полоса поглощения показывает явную асимметрию со смещением в сторону высоких энергий. Однако нет никаких данных, свидетельствующих о существовании других центров поглощения, причем рассматриваемые растворы, по-видимому, подчиняются закону Бера [26, 27] в удивительно широкой области концентраций. Хвост полосы поглощения может быть обусловлен переходом в более высокие состояния, простирающиеся вплоть до непрерывного спектра [13].

Влияние температуры на полосы поглощения в металл-аммиачных растворах согласуется с указанной выше интерпретацией электронных переходов. Положение максимума полосы зависит от изменения температуры, сдвигаясь с ее повышением в сторону более низких энергий. Температурный коэффициент энергии перехода равен $\frac{dh\nu}{dT} = -10 \text{ см}^{-1}/\text{град}$ в интервале от -40 до -70° [26, 27]. Сила осциллятора в инфракрасной полосе убывает с понижением температуры [27].

Температурную зависимость положения полосы поглощения связывают с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости и радиуса полости R_0 . Для простой поляронной модели

с $R_0 = 3,2 \text{ \AA}$ имеем [13]

$$\frac{dh\nu}{dT} = 0,88 \frac{d\beta}{dT} - 0,277 \frac{dR_0}{dT} \text{ (эв/град)}, \quad (61)$$

где R_0 выражено в ангстремах. Представляет интерес сравнение чувствительности основного и возбужденного уровней к изменению температуры. Повышение температуры вызывает большее уменьшение энергии связи в основном состоянии, чем в первом возбужденном состоянии; соответственно температурный коэффициент для $h\nu$ является отрицательным. Хорошее соответствие с экспериментальными данными получается, если коэффициент термического расширения радиуса полости принять равным $\frac{dR_0}{dT} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/град}$. Такое значение вполне согласуется по порядку величины с температурным коэффициентом расширения молекулярного объема анионов в водных растворах [13]. Относительно большое значение $\frac{dh\nu}{dT}$ для металл-аммиачных растворов получается главным образом из-за температурной зависимости радиуса полостей, причем вклад температурной зависимости D_s и D_{op} в величину $\frac{dh\nu}{dT}$ составляет только примерно 25% [13].

Весьма удивительным является увеличение максимума полосы инфракрасного поглощения с ростом температуры [27]. Для ионных кристаллов наблюдается совершенно иная картина изменения полос поглощения, связанных с электронами в ловушках (т. е. с F -центрами): ширина полосы и высота пика интенсивности возрастают с понижением температуры (приблизительно пропорционально \sqrt{T} при высоких температурах), а силы осцилляторов остаются постоянными, так что максимум интенсивности полосы увеличивается с уменьшением температуры. Распределение заряда e -центра весьма чувствительно к локальной структуре среды, характеризуемой в теории e -центров средним радиусом полости R_0 . Сужение полости ведет к более ограниченному в пространстве распределению заряда как в основном, так и в возбужденном состояниях. Согласно простой модели полярона интенсивность полосы должна убывать примерно на 5—10% с уменьшением температуры на 100° . Температурная зависимость интенсивности полосы e -центра может быть частично вызвана этим эффектом.

В заключение отметим, что в работе [18] была сделана попытка интерпретировать спектр поглощения гидратированного электрона (область 7000 \AA), который наблюдался при импульсном радиолизе [2]. Энергия возбуждения для перехода $1s \rightarrow 2p$ была подсчитана в рамках ССП-метода для диэлектрической модели e -центра. Было показано, что при использовании метода самосогла-

сованного поля в континуальной диэлектрической модели положение и интенсивность полосы поглощения гидратированного электрона могут быть истолкованы в предельном случае $R_0 \rightarrow 0$. Это согласуется с гипотезой, что в воде размер полости с электроном много меньше, чем в аммиаке [17, 18].

7. Концентрированные металл-аммиачные растворы

Металлический характер насыщенных металл-аммиачных растворов был открыт Краусом пятьдесят лет назад [28а — в]. Удельная электропроводность насыщенного натрий-аммиачного раствора при $-33,5^\circ$ составляет $K = 5047 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ по сравнению с электропроводностью ртути, равной $10\,440 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 20° . В интервале концентраций 1—6 М натрия в аммиаке удельная электропроводность возрастает на три порядка. Температурный коэффициент электропроводности для насыщенных металл-аммиачных растворов очень мал и составляет $0,066\%/\text{град}$ для насыщенных натрий-аммиачных растворов и $0,043\%/\text{град}$ для насыщенных калий-аммиачных растворов. Дополнительные доказательства металлической природы рассматриваемых систем следуют из данных по эффекту Холла для насыщенных литий-аммиачных растворов [29], которые соответствуют предположению о том, что каждый атом лития дает по одному электрону проводимости. Спектры отражения насыщенных металл-аммиачных растворов подчиняются теории Друде [30], а магнитная восприимчивость таких растворов [31] вполне соответствует магнитной восприимчивости вырожденного электронного газа.

Представляет интерес применение современных теорий жидких металлов [5, 32] к концентрированным металлическим растворам. Мы опишем предварительные попытки в этом направлении, согласно которым электропроводность насыщенных металл-аммиачных растворов [19] истолковывается на основе следующих предположений:

- а) каждый атом щелочного металла является источником одного электрона проводимости;
- б) электроны проводимости описываются плоскими волнами $|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$;
- в) электронный газ вырожден;
- г) электроны проводимости рассеиваются на катионах щелочных металлов;

Потенциал рассеяния $v(R_i)$ берется при этом в виде потенциала точечного заряда, экранированного диэлектрической средой и поляризующимся газом свободных электронов

$$v(R_i) = -\frac{e^2}{DR_i} e^{-qR_i}, \quad (62)$$

где q — постоянная экранирования, определяемая в приближении Томаса — Ферми [33] как

$$q^2 = 4\pi e^2 n^{1/3} / \hbar^2 \quad (63)$$

(здесь n — плотность носителей заряда);

д) рассеяние электронов с переходом в состояние с другим k рассматривается в первом порядке теории возмущений.

Полный потенциал равен

$$V = \sum_{i=1}^{n\Omega} v(R_i), \quad (64)$$

где n — число положительных ионов на единицу объема; Ω — полный объем системы. Если $S(\mathbf{k}, \theta) d\omega$ — дифференциальная вероятность рассеяния электрона в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ на угол θ в телесном угле $d\omega$, то

$$S(\mathbf{k}, \theta) = (2\pi/\hbar) |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 N(E), \quad (65)$$

где $N(E)$ — плотность конечных состояний.

Движение электронов описывается уравнением Больцмана, причем получается явное выражение для удельной проводимости

$$\kappa = \frac{ne^2}{m} \tau, \quad (66)$$

где τ — время релаксации для электронного рассеяния, определяемое по формуле

$$\frac{1}{\tau} = \int S(\mathbf{k}, \theta) (1 - \cos \theta) d\omega. \quad (67)$$

Описанная трактовка приводит к следующему выражению для удельной проводимости:

$$\kappa = \frac{3\pi\hbar^3 D^2 n}{2m^2 e^2} SF(\beta_0), \quad (68)$$

где

$$\beta_0 = \frac{(3\pi^5)^{1/3} \hbar^2 n^{1/3}}{me^2} \quad (69)$$

и

$$SF(\beta_0) = \ln(1 + \beta_0) - \beta_0/(1 + \beta_0). \quad (70)$$

Разумное согласие с экспериментальным значением удельной проводимости насыщенных металлических растворов имеет место, если принять $D = 2,5$; при этом оценочное значение для κ равно $5000 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в случае насыщенных натрий-аммиачных растворов. В нашем анализе величина D не определяется. Ее следует рассматривать как феноменологический параметр глубины ямы, для объяснения эмпирического значения которого необходимо дальнейшее развитие теории.

8. Электроны в неполярных системах

В последнее время был выполнен ряд экспериментальных исследований свойств избыточных электронов в простых одноатомных плотных жидкостях. При этом было выяснено следующее:

а) При температурах ниже λ -точки в He^4 подвижность μ зависит от температуры как $\mu = \alpha e^{\frac{\Delta}{kT}}$, где $\frac{\Delta}{k} = 8,1^\circ \text{K}$ [34]. Данный результат, несомненно, свидетельствует о том, что основной механизм диссипации состоит во взаимодействии электронов с ротонами [34].

б) Выше λ -точки в He^4 и выше 1°K в He^3 механизм диссипации становится совершенно другим. Электронная подвижность при этом относительно мала (порядка $10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$) и зависит от плотности и вязкости жидкости [34, 35а — в].

в) Недавно Снайдерс, Райс и Мейер наблюдали высокие электронные подвижности в жидком аргоне ($400 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 90°K) и в жидком криптоне ($1300 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ при 120°K) [36].

Из указанных экспериментальных результатов нельзя пока составить ясной картины взаимодействия избыточного электрона с жидкостью. Можно только сразу выделить возможность двух крайних случаев: квазисвободного электрона и локализованного электрона. Этот вопрос уже рассматривался в предыдущем разд. II-1. Мы продолжим здесь изложение основных черт формализма псевдопотенциала [37] в применении к исследованию взаимодействия электрон — гелий. Псевдопотенциал V_p для взаимодействия электрон — гелий выбирается так, чтобы исключить условие ортогональности волновой функции избыточного электрона к занятой $1s$ -орбитали гелия, а именно

$$V_p = V + V_R, \quad (71)$$

где V — ССП-потенциал; V_R — нелокальный отталкивательный потенциал. Как теперь хорошо известно, выбор псевдопотенциала не является единственным. Мы будем использовать форму Коэна и Хейне, а также Остина и др.:

$$V_R \varphi = - \sum_c \langle \psi_c | V | \varphi \rangle \psi_c, \quad (72)$$

где φ — гладкая псевдоволновая функция избыточного электрона; ψ_c — волновая $1s$ -функция оболочки гелия. Псевдопотенциал для электрон-гелиевого взаимодействия может быть записан в виде

$$V_p \varphi = (V' + V'' + V''') \varphi - \langle 1s | V' + V'' + V''' | \varphi \rangle | 1s \rangle, \quad (73)$$

где V' , V'' и V''' — потенциалы соответственно кулоновского, ядерного и обменного взаимодействий избыточного электрона

с оболочкой гелия. Непосредственный подсчет приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | V_p | \varphi \rangle = & 2 \left\langle \varphi(1) \varphi(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s(2) 1s(2) \right\rangle - 2 \left\langle \varphi \left| \frac{1}{r_1} \right| \varphi \right\rangle - \\ & - \left\langle 1s(1) \varphi(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s(2) \varphi(2) \right\rangle - \\ & - \langle \varphi | 1s \rangle \left\langle 1s(1) \varphi(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s(2) 1s(2) \right\rangle + \\ & + 2 \langle \varphi | 1s \rangle \left\langle 1s \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi \right\rangle. \end{aligned} \quad (74)$$

Более подробное обсуждение псевдопотенциала см. в разд. II-2.

Основной результат будет здесь использован для изучения как свободного, так и локализованного состояний избыточного электрона в гелии.

9. Модель свободного электрона

Предположение о том, что электрон можно описывать как квазисвободную частицу, опирается на представление о слабости взаимодействия между электроном и атомами в жидкости. Соответственно необходимо, чтобы потенциал притяжения ядра, действующий на электрон при его проникновении в оболочку, балансировался возрастанием кинетической энергии электрона вблизи ядра. Из данного ограничения следует, что псевдопотенциал атома должен быть малым. Но такие условия не выполняются в случае жидкого гелия. Длина рассеяния для системы электрон — гелий относительно велика (+1,2 а. ед.), и в псевдопотенциал довольно большой вклад вносят эффекты ортогональности. Теоретическое доказательство локализации электрона в жидком гелии мы получаем на основании того факта, что энергия состояния квазисвободного электрона выше, чем энергия локализованного состояния электрона; чтобы показать это, мы рассмотрим сначала некоторые простые модели квазисвободного электрона в состоянии плоской волны, но взаимодействующего с жидкостью [38].

Волновая функция электрона берется в виде

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{V\Omega} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (75)$$

где Ω — объем системы.

Для грубой оценки взаимодействия электрона с жидким гелием можно воспользоваться расчетом по теории возмущений в приближении первого порядка. При этом получается, что

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \rho \langle \mathbf{k} | V + V_R | \mathbf{k} \rangle, \quad (76)$$

где ρ — число атомов жидкости в единице объема, $V + V_R$ — псевдопотенциал одиночного атома. Для $k = 0$ имеем

$$E_0 = 4\pi\rho \int (V + V_R) r^2 dr, \quad (77)$$

причем E_0 определяется фурье-преобразованием псевдопотенциала (для $k = 0$). Это преобразование не зависит от энергии вплоть до 0,5 эв.

При низких энергиях псевдопотенциал слишком велик и применение теории возмущений не оправдано. В этом случае мы можем выразить фурье-преобразование (в применении к псевдопотенциалу) через длину рассеяния

$$\int (V + V_R) r^2 dr = \frac{\hbar^2}{2m} a, \quad (78)$$

откуда получим

$$E_0 = \frac{2\pi\hbar}{m} \rho a. \quad (79)$$

В приведенном результате полностью учтены эффекты однократного рассеяния. Соотношение (79) соответствует оптическому приближению, в котором величина E_0 завышается, поскольку электронная кинетическая энергия завышается в результате неучета эффектов многократного рассеяния.

Для оценки эффектов многократного рассеяния полезна модель, предложенная Козном. Данная модель основывается на применении схемы Вигнера — Зейтца к электрону в кристалле гелия. Каждый атом гелия представляется как твердая сфера с радиусом, равным длине рассеяния. Электронная волновая функция при этом равна

$$\psi = \frac{\sin k(r-a)}{r}. \quad (80)$$

Граничные условия, накладываемые на ψ , связывают k с размерами эквивалентной сферы r_s следующим образом:

$$\text{tg } k(r_s - a) = kr_s, \quad (81)$$

причем нижнее значение энергии оказывается равным

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (82)$$

Уравнение (81) может быть без труда решено для гипотетической решетки, соответствующей плотности жидкого гелия.

Итак, суммируем теоретические результаты. Приближение первого порядка теории возмущений [выражение (77)] приводит к значению $E_0 = 0,0463$ а. ед., оптическая модель [выражение (75)] — к значению $E_0 = 0,028$ а. ед. и модель Вигнера — Зейтца [выражения (81) и (82)] — к значению $E_0 = 0,0384$ а. ед.

Недавние экспериментальные исследования [39] показали, что потенциальный барьер для проникновения электронов в жидкий гелий составляет $0,048 \pm 0,08$ а. ед., что хорошо согласуется со значением E_0 , подсчитанным по уравнению (81). Эти весьма интересные исследования уже обсуждались в разд. II-1.

10. Пузырьковая модель

Мы рассмотрели модель системы, состоящей из квазисвободного электрона в плотной жидкости. Как уже было отмечено, такая модель пригодна лишь тогда, когда электрон слабо взаимодействует с атомом; однако это условие не сохраняется в случае жидкого гелия. Действительно, отталкивание электрон — атом оказывается в гелии настолько большим, что образование полости в жидкости может приводить к состояниям с более низкой свободной энергией, чем состояние квазисвободного электрона, несмотря на резкое возрастание кинетической энергии при локализации электрона внутри полости. Пузырьковая модель электрона в жидком гелии обычно приписывается Фейнману, на подробно она была впервые описана Купером в работе [40]. Основная идея модели состоит в том, что достигается устойчивая конфигурация раствора в результате равновесия, которое наступает, с одной стороны, между отталкиванием электрона от всех окружающих атомов и, с другой стороны, между силами сжатия пузырька, возникающими из-за поверхностного натяжения. В первоначальной работе Купера [40] поверхностное натяжение было весьма приближенно подсчитано на основе микроскопического подхода. Недавно Левин и Сандерс [41а, б] придали пузырьковой модели более отчетливый вид. В вычислениях Сандерса использованы наблюдаемые значения поверхностного натяжения (вместо взятого из приближенной молекулярной модели), а также волновая функция электрона, соответствующая яме с определенной глубиной, подгоняемой под длину рассеяния. Диаметр пузырька оказался равным приблизительно 20 \AA , что вдвое превышает значение Купера. В результате соответствующего уменьшения кинетической энергии электрона внутри пузырька последний становится легко сжимаемым и изменяющим форму.

Применим теперь формализм псевдопотенциала для описания локализованного избыточного электрона. Использование этого формализма дает возможность решить рассматриваемую задачу, в то время как прямое применение ССП-схемы пока, очевидно, невозможно.

Гладкая волновая функция, отвечающая связанному состоянию, берется в виде $1s$ -функции

$$\psi_{\frac{1}{2}}(r) = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\xi|r-r_0|}, \quad (83)$$

где \mathbf{r}_0 — положение центра полости; ξ — вариационный параметр. Электронная энергия системы при постоянной конфигурации жидкости может быть записана в виде

$$E_e(\xi) = \frac{\xi^2}{2} + \int v_\xi(r) \rho(r) d^3r, \quad (84)$$

где

$$v_\xi(r) = \langle \Psi_\xi | V + V_R | \Psi_\xi \rangle. \quad (85)$$

В качестве первого приближения плотность $\rho(r)$ берется в виде функции скачка:

$$\rho(r) = 0 \text{ при } r < R_0 \text{ и } \rho(r) = \rho \text{ при } r > R_0. \quad (86)$$

Возможны также дальнейшие уточнения при выборе функции плотности. Матричные элементы псевдопотенциала для различных значений ξ были получены численным расчетом с использованием хартри-фоковских атомных орбиталей атома гелия. Вариационный принцип при этом требует, чтобы

$$\partial E_e / \partial \xi = 0 \text{ для каждого } R_0. \quad (87)$$

В табл. 12 приведены различные значения электронной энергии в жидком гелии; приведенные результаты сравниваются с энергией электрона в сферическом ящике с бесконечной кривизной.

Таблица 12

Электронные энергии локализованного состояния в жидком гелии

R_0 , а. ед.	E_e , а. ед.	
	(вариационный метод)	(модель частицы в «ящике»)
0	$5,40 \cdot 10^{-1}$	—
10	$3,60 \cdot 10^{-1}$	$4,92 \cdot 10^{-1}$
15	$2,08 \cdot 10^{-1}$	$2,11 \cdot 10^{-1}$
20	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$
30	$8,80 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-2}$
40	$6,20 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$
50	$4,20 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$

Очевидно, что при плотности жидкого гелия простая модель частицы в ящике является удовлетворительной, поскольку просачивание плотности избыточного электрона из полости мало. Следует, однако, отметить, что для более низких плотностей жидкости модель электрона в «ящике» становится непригодной, поскольку просачивание заряда из пузырька становится существенным.

Полная энергия системы E выражается в виде суммы энергии электрона и энергии, необходимой для образования пузырька E' ,

$$E = E_e + E'. \quad (88)$$

В случае достаточно больших полостей при постоянном давлении E' может быть представлена в виде суммы поверхностной и объемной работ

$$E' = 4\pi R_0^2 \gamma + (4\pi/3) p R_0^3, \quad (89)$$

где γ — поверхностное натяжение, p — внешнее давление. Размер пузырька определяется из условия минимизации полной энергии

$$\frac{\partial E}{\partial R_0} = 0. \quad (90)$$

Для жидкого гелия при температуре $4,2^\circ \text{K}$ и давлении 1 атм получаем $E' = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ а. ед.}$ и $R_0 = 40 \text{ а. ед.}$ Оптимальное значение показателя ξ в волновой функции избыточного электрона составляет при этом $0,096 \text{ а. ед.}$ Нетрудно показать, что только 2% распределения заряда избыточного электрона проникают из полости в жидкость. Величина энергии системы с локализованным электроном существенно меньше значения $E_0 = 0,04 \text{ а. ед.}$, получающегося в случае состояния плоской волны. Таким образом, мы приходим к выводу, что состояние плоской волны не является нижним энергетическим состоянием избыточного электрона в жидком гелии, если только последний может деформироваться с локализацией электрона. Следует при этом подчеркнуть, что большой отталкивательный псевдопотенциал и малый поляризационный потенциал атома гелия (приводящие к сильному близкодействующему отталкиванию) являются главными факторами, определяющими локализацию электрона в данной системе.

Независимые свидетельства в пользу сделанных заключений следуют из данных по аннигиляции позитрония [42]. Большие времена жизни ортопозитрония в жидком гелии можно интерпретировать как следствие близкодействующего отталкивания электрон—гелий, вызывающего образование пузырька в жидкости [42].

В описанной выше трактовке не учитываются поляризационные эффекты. Следует ожидать, что в случае гелия это не ведет к ошибке, большей 10%. В случае жидких аргона, криптона и ксенона вклад поляризационного потенциала подавляет отталкивательную часть потенциала (т. е. длины рассеяния отрицательны). В последних случаях избыточный электрон должен хорошо описываться плоской волной. Высокие подвижности электрона в жидких аргоне и криптоне, установленные недавно Снайдерсом, Райсом и Мейером, согласуются с картиной рассеяния квазисвободного электрона.

В заключение мы должны рассмотреть переходы из состояния квазисвободной плоской волны в локализованное состояние электрона в гелии. Сандерс и Левин наблюдали [41], что, когда плотность гелия в газовой фазе возрастает при $4,2^\circ \text{K}$, в области $6 \cdot 10^{20} - 1,2 \cdot 10^{21} \text{ атом/см}^3$ достигается критическое значение плотности, начиная с которого подвижность электрона убывает на три-четыре порядка до величины, соответствующей подвижности электрона в жидкости. Теоретическое исследование зависимости энергий свободного и локализованного состояний электрона от плотности в гелии приводит к значению $1,0 \cdot 10^{21} \text{ атом/см}^3$, выше которого локализованные состояния становятся более стабильными, чем свободные. Это теоретическое значение хорошо согласуется с экспериментальными данными. Полученный результат легко понять, если учесть, что при относительно низких плотностях пузырек не является конфигурацией с наименьшей энергией, поскольку работа объемного расширения, требующаяся для образования полости, еще велика. В то же время снижение энергии локализованного состояния по сравнению с энергией плоской волны мало ввиду малой плотности. Эксперименты Сандерса вместе с изложенными соображениями подтверждают применимость пузырьковой модели.

ЛИТЕРАТУРА

- 1a. Symons M. C., Quart. Rev. Chem. Soc. (London), 1628 (1959).
- 1b. Das T. P., Advances in Chemical Physics (I. Prigogine, Ed.), Vol. 4, p. 303, Wiley (Interscience), New York, 1962.
- 1v. Proc. Weyl Conf. Metal Ammonia Solutions, Lille (1962), (G. Lepoutre and N. J. Sienko, Eds.), Benjamin, New York, 1963.
- 2a. Hart E. J., Boag J. W., J. Am. Chem. Soc., 84, 4090 (1962).
- 2b. Keens L., Nature, 188, 42 (1963).
3. Meyer L., Davis H. T., Rice S. A., Donnelly R. J., Phys. Rev., 126, 1927 (1962).
4. Johnson J. W., Bredig M. A., J. Phys. Chem., 62, 604 (1958).
5. Ziman J. M., Phil. Mag., 6, 1013 (1961).
6. Ландау Л., Physik. Z. Sowjetunion, 3, 664 (1933).
7. Fröhlich H., Pletzer H., Zineau S., Phil. Mag., 41, 221 (1950).
8. Fröhlich H., Adv. Phys., 3, 325 (1954).
9. Allcock G. R., Adv. Phys., 5, 412 (1956).
10. Ландау Л., Пекар С., ЖЭТФ, 16, 341 (1946).
11. Jortner J., Mol. Phys., 5, 257 (1962).
12. Platzman R. L., Franck J., Z. Physik, 138, 411 (1954).
13. Jortner J., J. Chem. Phys., 30, 839 (1959).
14. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford Univ. Press, London and New York, 1940.
15. Gunn S. R., Green L. G., J. Chem. Phys., 36, 363 (1962).
16. Ogg R. A., Phys. Rev., 69, 668 (1946).
17. Onsager L., Radiation Res. Suppl., 4, 21 (1964).
18. Jortner J., Radiation Res. Suppl., 4, 24 (1964).

19. Jortner J., Rice S. A., Wilson E. G., Proc. Weyl Conf. Metal Ammonia Solutions, Lille (1962), (G. Lepoutre and M. J. Sienko, Eds), Benjamin, New York, 1963, p. 222.
- 20a. Kraus C. A., Schmidt F. C., J. Am. Chem. Soc., 56, 2297 (1934).
- 20b. Schmidt F. C., Studer F. J., Sottysiak J., J. Am. Chem. Soc., 60, 2780 (1938).
- 20в. Coulter L. V., Monchick L., J. Am. Chem. Soc., 73, 5867 (1951).
- 20r. Coulter L. V., J. Phys. Chem., 57, 553 (1953).
21. Jolly W. L., Chem. Rev., 50, 351 (1952).
22. Verveey E. J. W., Rec. Trav. Chim., 61, 127 (1952).
- 23a. Hasing J., Ann. Physik, 37, 509 (1940).
- 23b. Teal G. U., Phys. Rev., 71, 138 (1948).
24. O'Reilly D. E., J. Chem. Phys., 35, 1856 (1962).
- 25a. McConnell H. M., Holm C. A., J. Chem. Phys., 26, 1517 (1957).
- 25b. Acrivos J. V., Pitzer K. S., J. Phys. Chem., 66, 1693 (1962).
26. Dondhit R. C., Dye J. L., J. Am. Chem. Soc., 82, 413 (1900).
27. Gold M., Jolly W. L., Inorg. Chem., 1, 818 (1962).
- 28a. Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., 36, 377, 866 (1914).
- 28b. Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., 44, 1948 (1922).
- 28в. Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., 45, 2581 (1923).
29. Jaffe H., Z. Physik, 93, 741 (1935).
30. Beckman T. A., Pitzer K. S., J. Chem. Phys., 65, 1527 (1961).
31. Huster E., Ann. Physik, 33, 477 (1938).
32. Bradley C. C., Faber T. E., Wilson E. G., Ziman J. M., Phil. Mag., 7, 865 (1962).
33. Mott N. F., Jones J., Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford Univ. Press, London and New York, 1936, p. 87.
34. Reif F., Meyer L., Phys. Rev., 119, 1064 (1960).
- 35a. Davis H. T., Rice S. A., Meyer L., Phys. Rev. Letters, 9, 81 (1962).
- 35b. Davis H. T., Rice S. A., Meyer L., J. Chem. Phys., 37, 947 (1962).
- 35в. Davis H. T., Rice S. A., Meyer L., J. Chem. Phys., 37, 2470 (1962).
36. Schnyders H., Rice S. A., Meyer L., в печати.
- 37a. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev., 116, 287 (1959).
- 37b. Cohen M. H., Heine V., Phys. Rev., 122, 1821 (1961).
- 37в. Austin B., Heine V., Sham L. J., Phys. Rev., 127, 276 (1962).
38. Kestner N. R., Jortner J., Rice S. A., Cohen M. H., Phys. Rev., в печати.
39. Sommer W. T., Phys. Rev. Letters, 12, 271 (1964).
40. Kuper C. G., Phys. Rev., 122, 1007 (1961).
- 41a. Levine J., Sanders T. M., Phys. Rev. Letters, 8, 159 (1962).
- 41b. Onsager L., неопубликованные данные.
42. Farrel R. A., Phys. Rev., 108, 167 (1957).

II-4. Влияние растворителя на реакционную способность

О. Шалве, Р. Доделъ, И. Жано, Г. Пьерджорди

В этом разделе представлен краткий обзор некоторых полученных за последнее время данных, показывающих, какое большое влияние может оказывать растворитель на реакционную способность молекул.

1. Константы равновесия

Общая теория

Как известно, для обратимой химической реакции



протекающей в газовой фазе, константу равновесия можно записать в виде

$$K = \frac{f_B}{f_A} e^{-\Delta\varepsilon/\chi T}, \quad (1)$$

где χ — константа Больцмана; $\Delta\varepsilon$ — разность энергий основных состояний молекул А и В; f_A и f_B — функции состояний, характеризующие распределение соответственно молекул А и В по различным возможным энергетическим уровням.

Если рассматриваемая реакция протекает в растворе, выражение (1) следует модифицировать с учетом влияния растворителя. Простой способ учета влияния растворителя — принять во внимание смещение различных энергетических уровней молекул А и В в растворе на определенную величину, зависящую от температуры. Следовательно, для раствора функции состояний f_A и f_B должны быть заменены некоторыми другими функциями $f_{A,s}$ и $f_{B,s}$. Оказывается, что для учета изменения энергий основных состояний молекул А и В необходимо добавить к $\Delta\varepsilon$ определенную величину $\Delta\varepsilon_s(T)$.

Таким образом, выражение (1) будет сведено к виду

$$K = \frac{f_{B,s}}{f_{A,s}} \exp \left[-\frac{\Delta\varepsilon + \Delta\varepsilon_s(T)}{\chi T} \right]. \quad (2)$$

Очень часто бывает целесообразно выделить следующие компоненты величины $\Delta\varepsilon$: а) компоненту $\Delta\varepsilon_i$, представляющую изменение

энергии локализованных связей в процессе реакции; б) компоненту $\Delta\epsilon_d$, представляющую изменение энергии делокализованных связей в процессе реакции, в том числе и изменение энергии, связанное с взаимодействием между делокализованными и локализованными связями; в) компоненту $\Delta\epsilon_n$, соответствующую взаимодействию между непосредственно несвязанными друг с другом атомами; $\Delta\epsilon_n$ обычно включает и эффекты, обусловленные стерическими затруднениями. В таком случае выражение (2) принимает вид

$$K = \frac{f_{B,s}}{f_{A,s}} \exp \left[- \frac{\Delta\epsilon_l + \Delta\epsilon_d + \Delta\epsilon_n + \Delta\epsilon_s(T)}{\chi T} \right]. \quad (3)$$

Таким образом, из выражения (3) видно, что константа равновесия зависит от следующих пяти факторов:

- 1) отношения $f_{B,s}/f_{A,s}$ функций состояния;
- 2) изменения энергии $\Delta\epsilon_l$ локализованных связей;
- 3) изменения энергии $\Delta\epsilon_d$ делокализованных связей;
- 4) изменения энергии $\Delta\epsilon_n$ взаимодействия несвязанных атомов;
- 5) изменения энергии сольватации $\Delta\epsilon_s$.

Энергию сольватации также можно разбить на несколько разных частей:

- 1) энергию кавитации, связанную с тем, что данная молекула образует «дырку» в растворителе;
- 2) ориентационную энергию, связанную с ориентацией молекул растворителя вблизи сольватированной молекулы;
- 3) энергию анизотропных взаимодействий (подобных взаимодействиям при образовании водородных связей) между сольватированной молекулой и молекулами растворителя;
- 4) энергию изотропных взаимодействий (главным образом ионных, ион-дипольных, диполь-дипольных и взаимодействий, обусловленных дисперсионными силами).

Некоторые примеры

В качестве первого примера рассмотрим изучение потенциалов полуволн полярографического восстановления альтернантных углеводов.

Полярографическому восстановлению указанных соединений соответствует реакция



При этом обычно принимают, что для потенциала полуволны имеет место соотношение

$$E_{1/2} = A + \Delta\epsilon_s + \text{const}, \quad (5)$$

где A — сродство углеводорода к электрону.

Электронное сродство A можно оценить либо экспериментально, либо с помощью квантовомеханического расчета. Кроме того, в рассматриваемом случае наиболее важная часть величины $\Delta\epsilon_s$ является изотропной и ее можно вычислить по формуле

$$\Delta \sum_i \frac{Q_i^2}{2r_i} (1 - 1/D), \quad (6)$$

где Q_i — эффективный электрический заряд на атоме i ; r_i — эффективный радиус; D — эффективная диэлектрическая проницаемость растворителя.

Таблица 13

Оценка роли растворителя^a

Растворенное вещество	$E_{1/2} - A$, эв	$\Delta\epsilon_s$, эв
Бензол	3,81	1,8
Нафталин	2,97	1,1
Фенантрен	2,83	0,8
Антрацен	2,62	0,8

^a 75%-ный раствор диоксана.

В табл. 13, взятой из статей Матсена [1, 2], приведено сравнение разностей $E_{1/2} - A$ со значениями $\Delta\epsilon_s$, вычисленными по формуле (6). При этом распределение электронных зарядов было найдено квантовомеханически в приближении Паризера, Парра и Поцла. Из табл. 13 видно, что разность $E_{1/2} - A$ и величина $\Delta\epsilon_s$ изменяются симбатно, а приращение рассматриваемых величин при переходе от бензола к антрацену составляет около 1 эв. Существенно, что влияние растворителя уменьшается, когда размеры молекул возрастают, причем величины эффектов примерно одинаковы для двух молекул с почти одинаковыми размерами.

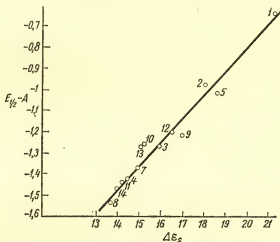
Более детально данную проблему рассмотрели недавно Шалве и Жано [3]. Они вычисляли значения $\Delta\epsilon_s$ по формуле

$$\Delta\epsilon_s = \sum_{i,j} \frac{Q_i Q_j}{2r_{ij}} (1 - 1/D), \quad (7)$$

где r_{ij} — расстояние между атомами i и j . Эта формула была предложена Хойтинком и др. [5], и Пьерджорди [4] применил ее в своей работе. В формуле (7) учтено взаимодействие различных

атомов в молекуле, которым пренебрегли в формуле (6). Кроме того, Шалве и Жано ввели некоторые уточнения в расчет электроотрицательностей, приняв во внимание, например, изменение экспоненты Z в слэтеровских π -орбиталях, которое происходит, как отмечали Хойланд и Гудман [6], при образовании иона из молекулы.

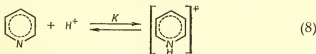
Из рис. 9 видно, что между $E_{1/2} - A$ и $\Delta\epsilon_s$ имеется почти точная линейная зависимость. Приведенная зависимость демонстрирует влияние растворителя на потенциалы полуволн полирографического восстановления альтернантных углеводов.



Р и с. 9. Влияние растворителя на потенциалы полуволн полирографического восстановления альтернантных углеводов.

Роль изменения энергии сольватации при определении силы оснований также обсуждалась различными авторами¹.

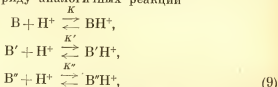
При рассмотрении реакции протонирования



которая протекает в водной среде, в $\Delta\epsilon_s$ следует ввести анизотропный член, связанный с тем, что при протонировании происходит разрыв водородной связи между азотом и водой.

¹ Обзор последних работ по данному вопросу приведен в книге [7].

Если же нас интересует только *сравнение* различных значений pK , соответствующих ряду аналогичных реакций



то достаточно вычислить лишь некоторые отношения констант типа K'/K , K''/K , ..., выбрав константу равновесия первой реакции в качестве стандарта; например, отношение констант K'/K имеет вид

$$\frac{K'}{K} = \frac{f_{\text{B}'\text{H}^+} f_{\text{B}} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{B}'} f_{\text{H}^+} f_{\text{BH}^+}} \exp \left[- \frac{(\Delta \epsilon'_l - \Delta \epsilon_l) + (\Delta \epsilon'_d - \Delta \epsilon_d) + (\Delta \epsilon'_n - \Delta \epsilon_n) + (\Delta \epsilon'_s - \Delta \epsilon_s)}{\chi T} \right]. \quad (10)$$

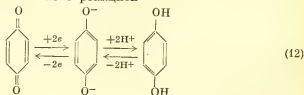
При этом влияние растворителя определяется формулой

$$\Delta(\Delta \epsilon_s) = \Delta \epsilon'_s - \Delta \epsilon_s. \quad (11)$$

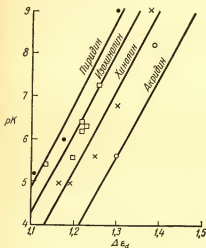
При рассмотрении ряда таких молекул, как пиридин, хинолин, изохинолин, акридин и т. д., естественно предположить, что изменение энергии, обусловленное перегруппировкой водородных связей в процессе протонирования, у данной группы молекул почти одинаково. Тогда указанное изменение энергии не существенно в величине $\Delta(\Delta \epsilon_s)$, и в данном случае снова можно применять формулу (7). Полученные результаты представлены на рис. 10 и 11 [8]. На рис. 10 показана взаимосвязь между экспериментальными значениями pK и значениями $\Delta \epsilon_d$, вычисленными в приближении Паризера, Парра и Попла для различных производных пиридина, хинолина, изохинолина и акридина. На рис. 11 показана взаимосвязь между теми же значениями pK и величиной $\Delta \epsilon_d + \Delta \epsilon_s$ для $\Delta \epsilon_s$, вычисленных по формуле (7).

Из сравнения двух рисунков ясно видно, что введение учета эффектов, обусловленных растворителем, значительно упрощает зависимость между pK и энергией протонирования. Данный вывод подчеркивает важное влияние, которое оказывает растворитель на значения констант pK молекул.

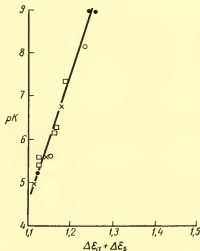
Было изучено также влияние растворителя на окислительно-восстановительные полярографические потенциалы хинонов [9]. Указанное явление связано с реакцией



Следовательно, изучение окислительно-восстановительных полярографических потенциалов приводит к необходимости вычисления разности $\Delta \epsilon_s$ между ϵ_s хинона и гидрохинона. Было установлено при этом, что, если мы хотим только сравнить потенциалы двух указанных форм, влиянием растворителя можно пренебречь.



Р и с. 10. Взаимосвязь между pK и $\Delta \epsilon_d$ [8].

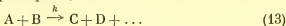


Р и с. 11. Взаимосвязь между pK и $\Delta \epsilon_d + \Delta \epsilon_s$ [8].

В заключение отметим, что особенно большое влияние растворитель оказывает, если в процессе реакции из молекулы образуется ион или из иона образуется молекула. Это влияние менее существенно, когда одна молекула превращается в другую.

2. Константы скорости реакций

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, константу скорости бимолекулярной реакции



можно записать в виде

$$k = \frac{\chi T}{h} \eta (1 + t) \frac{f_M^\ddagger}{f_A f_B} e^{-U/\chi T}, \quad (14)$$

где η — трансмиссионный коэффициент; t — величина, учитывающая туннельный эффект; f_M^\ddagger — сумма состояний активированного комплекса; U — потенциальный барьер.

Разобьем потенциал U на четыре части, так же как это было сделано выше для величины $\Delta\epsilon_s$:

$$U = U_l + U_d + U_n + U_s(T). \quad (15)$$

Оказывается, что константа скорости k зависит от следующих семи факторов:

- а) трансмиссионного коэффициента;
- б) туннельного эффекта;
- в) отношения функций состояния;
- г) компоненты U_l потенциального барьера, связанной с энергией локализованных связей;
- д) компоненты U_d потенциального барьера, соответствующей делокализованным связям;
- е) компоненты U_n потенциального барьера, соответствующей взаимодействию между несвязанными непосредственно между собой атомами;
- ж) влияния растворителя на потенциальный барьер, характеризуемого величиной U_s .

Так как число перечисленных факторов здесь больше, чем при рассмотрении констант равновесия, в данном случае соответственно труднее определить эффекты, обусловленные растворителем. Кроме того, поскольку переходное состояние является гипотетическим, теоретическая оценка U_s вызывает значительные трудности. По этой причине к рассматриваемому вопросу следует подходить исключительно осторожно. Тем не менее можно сделать ряд общих замечаний. По-видимому, в ионных реакциях влияние растворителя должно быть сильнее, чем в радикальных реакциях, поскольку в первом случае можно ожидать более существенного перераспределения заряда при образовании комплексов в переходном состоянии.

Вероятно, именно поэтому наблюдается заметная корреляция между k и U_d в случае реакции метилирования альтернантных углеводов [10] и менее отчетливая корреляция в случае реакции нитрования [11].

Из выражений (14), (15) нетрудно получить следующие соотношения (справедливые при обычных условиях):

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln f + U_l + U_d + U_n + U_s(T), \quad (16)$$

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln f}{dT} + U_l + U_d + U_n + U_s(T) - T \frac{dU_s(T)}{dT}, \quad (17)$$

$$T\Delta S^\ddagger = RT \ln f + RT^2 \frac{d \ln f}{dT} - T \frac{dU_s(T)}{dT}, \quad (18)$$

где f — отношение функций распределения.

В результате учета эффектов, обусловленных растворителем, один и тот же член $-TdU_s(T)$ возникает и в ΔH^\ddagger , и в $T\Delta S^\ddagger$.

Данное обстоятельство может быть одной из причин, почему в различных сериях реакций ΔH^\ddagger линейно зависит от ΔS^\ddagger [12] (закон компенсации Леффлера).

Наконец, следует отметить, что при изучении вклада члена dU_s/dT в энтропию активации в реакции хлорирования альтернантных углеводов Масон [13] пришел к выводу, что действительное переходное состояние тем ближе к модели Уэланда, чем больше реакционная способность углеводорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matsen F. A., J. Chem. Phys., 24, 602 (1956).
2. Hedges R. M., Matsen F. A., J. Chem. Phys., 28, 950 (1958).
3. Chalvet O., Jano I., Compt. Rend. (1964).
4. Peradejordi F., Cahiers de Physique, 17, 393 (1963).
5. Hoijsink G. J., de Boer E., van der Meij P. H., Wiejland W. P., Rec. Trav. Chim., 75, 487 (1956).
6. Hoyland J. R., Goodman L., J. Chem. Phys., 36, 21 (1962).
7. Chalvet O., Daudel R., Peradejordi F., in «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology» (B. Pullman and P.-O. Löwdin, Eds.), Academic Press, New York, 1964, p. 475.
8. Chalvet O., Daudel R., Peradejordi F., in «Electronic Aspects of Biochemistry» (B. Pullman, Ed.), Academic Press, New York, 1964, p. 283.
9. Le Bihan R., Third Cycle Thesis, неопубликованные данные.
10. Daudel R., Chalvet O., J. Chem. Phys., 53, 943 (1956).
11. Dewar M. J. S., Mole T., Warford E. W. T., J. Chem. Soc., 1956, 3581 (1956).
12. Daudel R., Jaffe H., неопубликованные данные.
13. Mason S. F., J. Chem. Soc., 1959, 1233.

II-5. Влияние растворителя на волновые числа оптического поглощения и испускания

В. Липтэй

1. Введение

Если сравнить спектр поглощения или испускания вещества в газообразном состоянии со спектром этого же вещества в растворе, можно обнаружить изменение положения, интенсивности и формы полос. Некоторые исследователи уже давно пытались скоррелировать указанные эффекты с различными свойствами растворителей [1—3]. Обзор наиболее ранних работ в этой области дан Шепхардом [4].

Во многих случаях наблюдают только сдвиг полос, общая же характеристическая форма спектра сохраняется. В других случаях обнаруживают появление новых полос поглощения, что, в частности, наблюдается для комплексов с переносом заряда, образованных молекулой растворителя и молекулой растворенного вещества [5]. Когда происходит просто смещение полос, то очевидно, что та молекулярная форма, которая обуславливает данное поглощение или испускание, не изменяется при переходе от газообразного состояния к раствору и обратно. Если же в спектре появляются дополнительные полосы, то в этом случае поглощение обусловлено новым молекулярным образованием, которое возникает из первоначальной молекулы растворенного вещества и из одной или нескольких молекул растворителя; соответственно и спектр поглощения является характеристическим для новых образований, обнаруживая весьма специфическую зависимость от растворителя.

Здесь будет рассмотрен только первый случай, т. е. влияние растворителя на волновые числа поглощения и испускания таких молекул, которые сохраняют в растворителях свою индивидуальность. Всякие специфические взаимодействия, такие, как взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда или взаимодействия с образованием ассоциатов посредством водородных связей между молекулой растворенного вещества и молекулами растворителя, мы не включаем в обсуждение.

Итак, в чем же причина указанного общего влияния растворителя на спектры поглощения и испускания?

Растворенная молекула взаимодействует с окружающими ее молекулами растворителя, что приводит к изменению энергии

системы. Изменение энергии в основном и возбужденном состояниях системы может быть различным; в свою очередь такой сдвиг энергетических уровней способствует изменению энергии возбуждения из одного состояния в другое. Взаимодействия растворенной молекулы с молекулами растворителя обычно намного слабее внутримолекулярных взаимодействий. Следовательно, межмолекулярные взаимодействия могут быть рассмотрены при помощи теории возмущений.

Детальные вычисления уже проводили Ошика [6], Мак-Рз [7], Липшерт [8], Бакшиев [9] и Билот с Кавским [10]. Все указанные авторы использовали для расчетов более или менее одинаковую модель и получили аналогичные качественные результаты, которые, однако, различались количественно. Поэтому представлялось необходимым повторить вычисления и установить причину расхождения расчетов, выполненных разными авторами [11].

В настоящем разделе впервые будет определена энергия системы, состоящей из молекулы растворенного вещества и молекул растворителя. При этом взаимодействия в растворе приближенно будут рассмотрены в рамках представления о точечных дипольных взаимодействиях (диполь-индуцированные и дисперсионные взаимодействия). В первой части мы применим к указанной проблеме классический подход, а затем квантовомеханическую теорию возмущений. Как будет показано, в принятом приближении оба метода эквивалентны, однако квантовомеханическое рассмотрение позволяет получить уравнение для энергии дисперсионных взаимодействий в явном виде. При этом дисперсионные взаимодействия должны вызывать «красный» сдвиг (сдвиг в сторону длинных волн) обычных переходов в растворе по сравнению с переходами в газообразной фазе. С некоторыми приближениями здесь будет выведено уравнение, позволяющее количественно оценить величину сдвига и провести сравнение с экспериментом. На основе результатов, полученных в первой части раздела, затем в общем виде будет проведено вычисление сдвига волновых чисел поглощения или испускания. В конце раздела мы рассмотрим некоторые приложения теории и обсудим также ряд предшествующих работ.

2. Классическое рассмотрение системы, состоящей из молекулы растворенного вещества в растворителе

Энергия молекулы растворенного вещества в основном состоянии

Рассмотрим вначале молекулу, суммарный электрический заряд которой в основном состоянии равен нулю. Обозначим через E_g^0 энергию свободной молекулы в газообразной фазе, μ_g —

постоянный электрический дипольный момент, α_g — тензор поляризуемости. В растворе рассматриваемая молекула поляризует окружающие ее молекулы растворителя. Вследствие поляризации молекул растворителя в месте нахождения растворенной молекулы возникает электрическое поле F_{Rg} , называемое, согласно Онзагера [12, 13], полем реакции

$$F_{Rg} = f\mu'_g = f(1 - f\alpha_g)^{-1}\mu_g, \quad (1)$$

где μ_g — суммарный дипольный момент растворенной молекулы, равный

$$\mu'_g = \mu_g + \alpha_g F_{Rg} = (1 - f\alpha_g)^{-1}\mu_g. \quad (2)$$

Коэффициент f — функция, зависящая от диэлектрических свойств растворителя и от размеров и формы молекулы растворенного вещества. Чтобы получить удобное выражение для f , введем ряд приближений, которые использовались и в теории Онзагера для определения дипольных моментов по диэлектрическим проницаемостям [12, 13]:

1) растворитель рассматривается как гомогенная и изотропная среда;

2) молекула растворенного вещества расположена в полости в растворителе;

3) полость является сферой радиуса a ;

4) диполь молекулы представляется точечным диполем, расположенным в центре сферы.

При указанных допущениях функция f имеет вид [13]

$$f = \frac{2}{a^3} \frac{\varepsilon_{DK} - 1}{2\varepsilon_{DK} + 1}, \quad (3)$$

где ε_{DK} — диэлектрическая проницаемость растворителя. Если величину a рассматривать как эмпирический параметр, называемый радиусом взаимодействия, то выражение (3) [а также выражение (9)] остается приближенно справедливым даже в том случае, если указанные выше приближения (3) и (4) более не выполняются [11, 13].

Электростатическое взаимодействие молекулы растворенного вещества, имеющей дипольный момент μ_g и поляризуемость α_g , с окружающими молекулами растворителя приводит к уменьшению свободной энергии системы W_g . Если электростатическое взаимодействие приближенно представить как диполь-индуцированное взаимодействие, то можно получить¹

$$W_g = \frac{1}{2} \tilde{\mu}'_g F_{Rg} - \tilde{\mu}_g F_{Rg} - \frac{1}{2} \tilde{F}_{Rg} \alpha_g F_{Rg}. \quad (4)$$

¹ $\tilde{\mu}_g$ — вектор, записанный в виде строки, а F_{Rg} — в виде столбца. Таким образом, например, $\tilde{\mu}_g F_{Rg}$ является скалярным произведением, а $\tilde{\mu}\mu$ — тензором второго ранга.

Первый член в выражении (4) представляет энергию поляризации среды диполем μ_g . Следующий член описывает взаимодействие дипольного момента с полем реакции. Последний член в выражении (4) представляет уменьшение энергии системы вследствие поляризуемости растворенной молекулы. На основании формул (1), (2) и (4) выражение для свободной энергии E_g растворенной молекулы принимает вид

$$E_g = E_g^0 + E_{Lg} + E_{Dg} - \frac{1}{2} \tilde{\mu}_g (1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g, \quad (5)$$

где E_{Lg} — свободная энергия образования полости в растворителе; E_{Dg} — свободная энергия, соответствующая дисперсионным взаимодействиям между растворенной молекулой и окружающими молекулами растворителя; E_{Dg} нельзя вычислить, исходя из классических представлений. Последний член в выражении (5) равен W_g [см. формулу (4)].

Изменение свободной энергии ($E_g - E_g^0$), обусловленное процессом растворения, формально можно связать с молекулой растворенного вещества. Но в действительности, как это видно из выражения (5), вся система в целом — растворенная молекула и окружающие ее молекулы растворителя — участвует в изменении свободной энергии. Поэтому выражение «энергия молекулы в растворе» следует всегда понимать именно в последнем смысле.

Энергия растворенной молекулы в франк-кондоновском возбужденном состоянии

Согласно принципу Франка — Кондона, в процессе возбуждения происходит изменение только электронной конфигурации растворенной молекулы и окружающих ее молекул растворителя без изменения конфигурации ядер. Конечное возбужденное состояние при этом называют франк-кондоновским возбужденным состоянием. В указанном состоянии поле реакции частично обусловлено ядерной конфигурацией молекул растворителя (которая определяется дипольным моментом молекул растворителя в основном состоянии) и частично электронной конфигурацией молекул растворителя (которая определяется дипольным моментом в возбужденном состоянии). Таким образом, для вычисления энергии молекулы во франк-кондоновском возбужденном состоянии поле реакции $F_{Ra}^{\Phi K}$ следует разделить в таком состоянии на две части:

$$F_{Ra}^{\Phi K} = F_{REa}^{\Phi K} + F_{Rog}. \quad (6)$$

В выражении (6) первый член $F_{REa}^{\Phi K}$, обусловленный электронной поляризацией среды, равен

$$F_{REa}^{\Phi K} = f' \mu'_a, \quad (7)$$

где μ'_a — суммарный дипольный момент растворенной молекулы во франк-кондоновском возбужденном состоянии

$$\mu'_a = \mu_a + \alpha_a F_{Ra}^{\Phi K}; \quad (8)$$

здесь в свою очередь μ_a — постоянный дипольный момент и α_a — тензор поляризуемости молекулы в рассматриваемом возбужденном состоянии. Функция f' зависит от электронной компоненты диэлектрических свойств растворителя. Используя приближения, приведенные в предыдущем параграфе, получаем

$$f' = \frac{2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (9)$$

где n — коэффициент преломления растворителя.

Второй член в выражении (6) F_{ROg} , обусловленный ядерной поляризацией (атомной и ориентационной поляризацией) среды, дается формулой

$$F_{ROg} = F_{Rg} - F_{REG} = (f - f')(1 - f\alpha_g)^{-1} \mu_g, \quad (10)$$

где F_{REG} — электронная компонента поля реакции молекулы в основном состоянии

$$F_{REG} = f' \mu_g. \quad (11)$$

Компонента поля реакции F_{ROg} не изменяется в процессе возбуждения.

Таким же образом можно разделить на две составляющие свободную энергию поляризации среды, обусловленную суммарным дипольным моментом растворенной молекулы. Первая компонента W_{POg} , представляющая энергию поляризации среды, которой соответствует поле реакции F_{ROg} в точке нахождения растворенной молекулы [с использованием выражений (2) и (10)], принимает вид

$$W_{POg} = \frac{1}{2} \tilde{\mu}'_g F_{ROg} = \frac{1}{2} (f - f') \tilde{\mu}_g (1 - f\alpha_g)^{-2} \mu_g. \quad (12)$$

Составляющая W_{POg} также не изменяется в процессе возбуждения. Вторую компоненту $W_{PEa}^{\Phi K}$ свободной энергии поляризации, представляющую энергию поляризации среды, соответственно которой в точке нахождения растворенной молекулы возникает поле реакции $F_{REa}^{\Phi K}$, на основании выражений (6) — (8) и (10) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} W_{PEa}^{\Phi K} &= \frac{1}{2} \tilde{\mu}'_a F_{REa}^{\Phi K} = \frac{1}{2} [f' \tilde{\mu}_a (1 - f'\alpha_a)^{-2} \mu_a + \\ &+ 2(f - f') f' \tilde{\mu}_a (1 - f'\alpha_a)^{-2} (1 - f\alpha_g)^{-1} \alpha_a \mu_g + \\ &+ f'(f - f')^2 \tilde{\mu}_g (1 - f'\alpha_a)^{-2} (1 - f\alpha_g)^{-2} \alpha_a^2 \mu_g]. \end{aligned} \quad (13)$$

Тогда свободная энергия растворенной молекулы в франк-кондоновском возбужденном состоянии определяется как

$$E_a^{\Phi K} = E_a^0 + E_{La}^{\Phi K} + E_{Da} + W_{POg} + W_{PEa}^{\Phi K} - \tilde{\mu}_a \mathbf{r}_{Ra}^{\Phi K} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_{Ra}^{\Phi K} \alpha_a \mathbf{r}_{Ra}^{\Phi K}, \quad (14)$$

или

$$\begin{aligned} E_a^{\Phi K} = & E_a^0 + E_{La}^{\Phi K} + E_{Da} - \frac{1}{2} f' \tilde{\mu}_a (1 - f' \alpha_a)^{-1} \mu_a - \\ & - (f - f') \tilde{\mu}_a (1 - f' \alpha_a)^{-1} (1 - f \alpha_g)^{-1} \mu_g + \\ & + \frac{1}{2} (f - f') \tilde{\mu}_g (1 - f' \alpha_a)^{-1} (1 - f \alpha_g)^{-2} (1 - f \alpha_a) \mu_g, \end{aligned} \quad (15)$$

где E_a^0 — энергия свободной молекулы в рассматриваемом возбужденном состоянии, а $E_{La}^{\Phi K}$ и E_{Da} — соответственно свободная энергия образования полости в растворителе и свободная энергия дисперсионных взаимодействий в возбужденном состоянии.

3. Квантовомеханическое рассмотрение при помощи теории возмущений системы, состоящей из молекулы растворенного вещества в растворителе

Гамильтониан системы, состоящей из одной молекулы растворенного вещества и N молекул растворителя, имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^u + \sum_{p=1}^N \mathcal{H}^{v(p)} + \mathcal{H}', \quad (16)$$

где \mathcal{H}^u — гамильтониан рассматриваемой молекулы в свободном состоянии, $\mathcal{H}^{v(p)}$ — гамильтониан p -й молекулы растворителя в свободном состоянии; \mathcal{H}' — оператор взаимодействия.

Если мы пренебрежем перекрытием между электронными распределениями различных молекул, то в таком случае оператор взаимодействия \mathcal{H}' можно приближенно заменить оператором взаимодействия между точечными диполями¹

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \sum_{p=1}^N \frac{1}{R_p^3} [(\overline{A_u \mathcal{H}^u}) (A_p \mathcal{H}^v) - 3 (\tilde{\mathbf{R}}_p^0 A_u \mathcal{H}^u) (\tilde{\mathbf{R}}_p^0 A_p \mathcal{H}^v)] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \frac{1}{R_{pq}^3} [(\overline{A_p \mathcal{H}^v}) (A_q \mathcal{H}^v) - 3 (\tilde{\mathbf{R}}_{pq}^0 A_p \mathcal{H}^v) (\tilde{\mathbf{R}}_{pq}^0 A_q \mathcal{H}^v)]. \end{aligned} \quad (17)$$

¹ Введение указанного предположения исключает из настоящего рассмотрения явления, в которых играет роль перекрытие между растворенной молекулой и молекулами растворителя, например взаимодействия, связанные с переносом заряда или с образованием водородных связей [14, 15].

В выражении (17) R_p — расстояние между точкой молекулы растворенного вещества (это та точка, в которой находится точечный диполь, приближенно заменяющий реальный диполь рассматриваемой молекулы) и эквивалентной точкой p -й молекулы растворителя; R_{pq} — аналогичное расстояние между p -й и q -й молекулами растворителя; R_p^0 и R_{pq}^0 — соответствующие единичные векторы; \mathcal{M}^u — оператор электрического дипольного момента растворенной молекулы в декартовой системе координат, жестко связанной с молекулой,

$$\mathcal{M}^u = e \left[\sum_{a=1}^{n_u} Z_a^u \mathbf{r}_a^u - \sum_{i=1}^{m_u} \mathbf{r}_i^u \right]; \quad (18)$$

\mathcal{M}^v — аналогичного вида оператор дипольного момента молекулы растворителя в соответствующей фиксированной системе координат; A_u — матрица ортогонального преобразования, которая переводит любой точечный вектор из координатной системы, связанной с молекулой растворенного вещества, в систему координат, фиксированную в физическом пространстве; A_p — матрица, которая осуществляет аналогичное преобразование точечного вектора из системы координат, связанной с p -й молекулой растворителя. Вводя обозначения¹

$$B_p = -R_p^{-3} \tilde{A}_u (1 - 3R_p^0 \tilde{R}_p^0) A_p, \quad (19)$$

$$B_{pq} = -R_{pq}^{-3} \tilde{A}_p (1 - 3R_{pq}^0 \tilde{R}_{pq}^0) A_q, \quad (20)$$

из выражения (17) получаем

$$\mathcal{H}' = - \sum_{p=1}^N \mathcal{M}^u B_p \mathcal{M}^v - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \mathcal{M}^v B_{pq} \mathcal{M}^v. \quad (21)$$

Взаимодействия, представленные выражением (21), обычно намного слабее, чем взаимодействия, представляемые гамильтонианами \mathcal{H}^u и $\mathcal{H}^{v(p)}$ свободных молекул. Поэтому, рассматривая \mathcal{H}' как малую добавку, для определения энергии системы, состоящей из растворенной молекулы и N молекул растворителя, можно применить теорию возмущений, как это сделали Ошика [6] и Мак-Рэ [7]. Здесь мы приводим выкладки, аналогичные тем, что выполнил Мак-Рэ в своей работе.

Итак, примем, что

$$\mathcal{H}^u \varphi_j = E_j^u \varphi_j, \quad \mathcal{H}^{v(p)} \varphi_a^p = E_a^v \varphi_a^p, \quad (22)$$

¹ Энергия взаимодействия диполя с моментом ${}^u\mu$, расположенным на молекуле растворенного вещества, и диполя с моментом ${}^v\mu$, расположенным на p -й молекуле растворителя, в соответствии с формулой (19) в принятом приближении равна $-{}^u\mu B_p {}^v\mu$.

где φ_j , φ_a^p — собственные функции, соответствующие собственным значениям E_j^u и E_a^v растворенной молекулы и p -й молекулы растворителя в свободном состоянии. Приближенные волновые функции рассматриваемой системы в нулевом порядке теории возмущений представим в виде произведения функций

$$\Phi_{0j} = \varphi_0^1 \dots \varphi_0^N \varphi_j, \quad (23)$$

$$\Phi_{a(p)j} = \varphi_0^1 \dots \varphi_a^p \dots \varphi_0^N \varphi_j, \quad (24)$$

$$\Phi_{a(p)b(q)j} = \varphi_0^1 \dots \varphi_a^p \dots \varphi_b^q \dots \varphi_0^N \varphi_j \quad (25)$$

($p = 1, \dots, N$; $q = 1, \dots, N$; $j = 0, 1, \dots$; $a = 0, 1, \dots$; $b = 0, 1, \dots$).

Соответствующие им значения энергий в нулевом порядке теории возмущений равны

$$E_{0j}^{(0)} = E_j^u + N E_0^v, \quad (26)$$

$$E_{a(p)j}^{(0)} = E_j^u + (N-1) E_0^v + E_a^v, \quad (27)$$

$$E_{a(p)b(q)j}^{(0)} = E_j^u + (N-2) E_0^v + E_a^v + E_b^v. \quad (28)$$

При этом волновая функция Φ_{0j} описывает систему, в которой все молекулы растворителя находятся в основном состоянии, а молекула растворенного вещества находится в j -м состоянии. Волновая функция $\Phi_{a(p)j}$ описывает такую же систему, но в которой p -я молекула растворителя находится в возбужденном состоянии a . Соответственно волновая функция $\Phi_{a(p)b(q)j}$ описывает систему, в которой также и молекула растворителя q находится в возбужденном состоянии b . На основании сделанного выше предположения о пренебрежении перекрыванием между электронными распределениями функции φ_0^p , φ_a^p , φ_j и т. д. ортогональны.

Согласно теории возмущений Шрёдингера, энергия системы, состоящей из растворенной молекулы и N молекул растворителя, с точностью до членов второго порядка равна

$$E_{0j} = E_{0j}^{(0)} + H_{0j, 0j} - \sum_{rk \neq 0j} \frac{H_{rk, 0j} H_{0j, rk}}{E_{rk}^{(0)} - E_{0j}^{(0)}}, \quad (29)$$

где матричные элементы $H_{sl, rk}$ имеют вид

$$H_{sl, rk} = \langle \Phi_{sl} | \mathcal{H}' | \Phi_{rk} \rangle. \quad (30)$$

Используя формулу (21) и вводя обозначения

$${}^u \mu_{jk} = \langle \varphi_j | \mathcal{H}^u | \varphi_k \rangle, \quad (31)$$

$${}^v \mu_{ab} = \langle \varphi_a^p | \mathcal{H}^v | \varphi_b^p \rangle, \quad (32)$$

перепишем матричные элементы оператора H следующим образом:

$$H_{0k, 0j} = - \sum_{p=1}^N u \tilde{\mu}_{kj} B_p{}^v \mu_{00} - \delta_{kj} \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N v \tilde{\mu}_{00} B_{pq}{}^v \mu_{00}, \quad (33)$$

$$H_{a(p)k, 0j} = - u \tilde{\mu}_{kj} B_p{}^v \mu_{a0} - \delta_{kj} \sum_{q=1, q \neq p}^N v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq}{}^v \mu_{00}, \quad (34)$$

$$H_{a(p)b(q)j, 0j} = - v \tilde{\mu}_{a0} B_{pq}{}^v \mu_{b0}. \quad (35)$$

Все другие матричные элементы типа $H_{rk, 0j}$ равны нулю.

На основании формул (26) — (28) сумму в третьем члене выражения (29) можно разбить на четыре части соответственно различным типам матричных элементов

$$\begin{aligned} \sum_{rk \neq 0j} \frac{H_{rk, 0j} H_{0j, rk}}{E_{rk}^{(0)} - E_{0j}^{(0)}} &= \sum_{k \neq j} \frac{H_{0k, 0j} H_{0j, 0k}}{E_k^u - E_j^u} + \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} \frac{H_{a(p)j, 0j} H_{0j, a(p)j}}{E_a^v - E_0^v} + \\ &+ \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{H_{a(p)b(q)j, 0j} H_{0j, a(p)b(q)j}}{E_a^v + E_b^v - 2E_0^v} + \\ &+ \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{k \neq j} \frac{H_{a(p)k, 0j} H_{0j, a(p)k}}{E_k^u - E_j^u + E_a^v - E_0^v}. \end{aligned} \quad (36)$$

Вводя тензоры поляризуемости свободной молекулы растворенного вещества в состоянии j и свободной молекулы растворителя в основном состоянии

$${}^u \alpha_j = 2 \sum_{k \neq j} \frac{u \mu_{jk} u \tilde{\mu}_{kj}}{E_k^u - E_j^u}, \quad (37)$$

$${}^v \alpha_0 = 2 \sum_{a \neq 0} \frac{v \mu_{0a} v \tilde{\mu}_{a0}}{E_a^v - E_0^v} \quad (38)$$

и подставляя выражения (26) и (33) — (38) в выражение (29), получаем

$$\begin{aligned} E_{0j} &= E_j^u + N E_0^v - \sum_{p=1}^N u \tilde{\mu}_{jj} B_p{}^v \mu_{00} - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N v \tilde{\mu}_{00} B_{pq}{}^v \mu_{00} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N v \tilde{\mu}_{00} \tilde{B}_p{}^u \alpha_j B_p{}^v \mu_{00} - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N u \tilde{\mu}_{jj} B_p{}^v \alpha_0 B_p{}^u \mu_{jj} - \\ &- \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N u \tilde{\mu}_{jj} B_p{}^v \alpha_0 B_{pq}{}^v \mu_{00} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \sum_{r=1, r \neq p}^N \tilde{\mu}_{00}^v \tilde{B}_{pq}^v \alpha_{0B_{pr}}^v \mu_{00}^v - \\
& -\frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{\tilde{\mu}_{b0}^v \tilde{B}_{pq}^v \mu_{a0}^v \tilde{\mu}_{0a}^v B_{pq} \mu_{0b}^v}{E_a^v + E_b^v - 2E_0^v} - \\
& - \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{h \neq j} \frac{\tilde{\mu}_{a0}^v \tilde{B}_{p}^v \mu_{hj}^v \tilde{\mu}_{jh}^v B_p \mu_{0a}^v}{E_a^v - E_0^v + E_h^u - E_j^u}. \quad (39)
\end{aligned}$$

Формула (39) представляет энергию системы, соответствующую определенной конфигурации, т. е. определенным значениям величин B_p и B_{pq} . В жидких растворах всегда существует большой набор различных конфигураций, энергии которых отличаются на величину, меньшую kT (k — константа Больцмана, T — абсолютная температура). В разбавленном растворе каждая растворенная молекула вместе с окружающими ее молекулами растворителя может быть отождествлена с рассматриваемой системой. Различные молекулы растворенного вещества распределены статистически по всем различным возможным конфигурациям. Вероятность каждой конфигурации можно определить методами статистической механики. Однако в действительности по крайней мере в общем случае вычисление распределения оказывается очень сложным. Соответственно при общем рассмотрении мы вынуждены использовать классические методы для вычисления наблюдаемых величин, которые являются средними по статистическому ансамблю конфигураций. Для рассматриваемой задачи это было сделано в предыдущем разделе. Мы можем сравнить результаты, полученные в обоих случаях. Выражения (5) и (15) фактически описывают изменение энергии при растворении молекулы. С другой стороны, выражение (39) описывает энергию полной системы. Поэтому, чтобы получить сравнимые выражения, надо вычесть энергию системы, содержащей только N молекул растворенного вещества, из энергии E_{0j} , определяемой формулой (39). Энергия системы, содержащей N молекул растворенного вещества, равна

$$\begin{aligned}
E_{0(\text{раств})} = & NE_0^v - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \tilde{\mu}_{00}^v \tilde{B}_{pq}^0 \left[\mu_{00}^v + \alpha_0^v \sum_{r=1, r \neq p}^N B_{pr}^0 \mu_{00}^v \right] - \\
& - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{\tilde{\mu}_{b0}^v \tilde{B}_{pq}^0 \mu_{a0}^v \tilde{\mu}_{0a}^v B_{pq}^0 \mu_{0b}^v}{E_a^v + E_b^v - 2E_0^v}, \quad (40)
\end{aligned}$$

где величины B_{pq}^0 определены выражением типа (20), но отвечают чистому растворителю. Из этого следует, что

$$\begin{aligned}
 E_j &= E_{0j} - E_{0(\text{раств})} = \\
 &= E_j - {}^u\tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^N B_p \left[{}^v\mu_{00} + {}^v\alpha_0 \left(\tilde{B}_p {}^u\mu_{jj} + \sum_{q=1, q \neq p}^N B_{pq} {}^v\mu_{00} \right) \right] - \\
 &- \frac{1}{2} {}^v\tilde{\mu}_{00} \sum_{p=1}^N \tilde{B}_p {}^u\alpha_j \sum_{q=1}^N B_q {}^v\mu_{00} + \frac{1}{2} {}^u\tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^N B_p {}^v\alpha_0 \tilde{B}_p {}^u\mu_{jj} - \\
 &- \sum_{p=1}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{h \neq j} \frac{{}^v\tilde{\mu}_{a0} \tilde{B}_p {}^u\mu_{hj} {}^u\tilde{\mu}_{jh} B_p \mu_{0a}}{E_a^v - E_0^v + E_h^u - E_j^u} + \\
 &+ \frac{1}{2} {}^v\tilde{\mu}_{00} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \left[\tilde{B}_{pq}^0 \left(1 + {}^v\alpha_0 \sum_{r=1, r \neq p}^N B_{pr}^0 \right) - \right. \\
 &- \left. \tilde{B}_{pq} \left(1 + {}^v\alpha_0 \sum_{r=1, r \neq p}^N B_{pr} \right) \right] {}^v\mu_{00} + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1, q \neq p}^N \sum_{a \neq 0} \sum_{b \neq 0} \frac{{}^v\tilde{\mu}_{b0} [\tilde{B}_{pq}^0 {}^v\mu_{a0} {}^v\tilde{\mu}_{0a} B_{pq}^0 - \tilde{B}_{pq} {}^v\mu_{a0} {}^v\tilde{\mu}_{0a} B_{pq}] {}^v\mu_{0b}}{E_a^v + E_b^v - 2E_0^v}.
 \end{aligned} \tag{41}$$

Выражение (41) теперь можно сравнить с выражением (5) для основного состояния (при $j = g$) и с выражением (15) для рассматриваемого возбужденного состояния (при $j = a$).

Величина $B_p {}^v\mu_0'$ представляет электрическое поле, создаваемое полным дипольным моментом p -й молекулы растворителя в точке расположения растворенной молекулы, как это можно установить из выражения, приведенного в сноске на стр. 185. В таком случае полное электрическое поле в точке нахождения растворенной молекулы оказывается равным $\sum_{p=1}^N B_p {}^v\mu_0'$ и его следует отождествить с полным полем реакции, определенным соответственно формулами (1) и (6) для $j = g$ и $j = a$, т. е.

$$F_{Rj} = \sum_{p=1}^N B_p {}^v\mu_0'. \tag{42}$$

Тогда полный дипольный момент растворенной молекулы определяется выражением

$${}^u\mu_j' = {}^u\mu_{jj} + {}^u\alpha_j \sum_{p=1}^N B_p {}^v\mu_0'. \tag{43}$$

Аналогично полный дипольный момент p -й молекулы растворителя равен

$$^v\mu'_0 = ^v\mu_{00} + ^v\alpha_0 (\tilde{B}_p {}^u\mu'_j + \sum_{q=1, q \neq p}^N B_{pq} {}^v\mu'_0). \quad (44)$$

С учетом формул (43) и (44) выражение (42) поля реакции принимает вид

$$\begin{aligned} F_{Rj} = & \sum_{p=1}^N B_p [{}^v\mu_{00} + ^v\alpha_0 \{ \tilde{B}_p ({}^u\mu_{jj} + {}^u\alpha_j \sum_{t=1}^N B_t {}^v\mu'_0) + \\ & + \sum_{q=1, q \neq p}^N B_{pq} [{}^v\mu_{00} + ^v\alpha_0 (\tilde{B}_q {}^u\mu'_j + \sum_{s=1, s \neq q}^N B_{qs} {}^v\mu'_0)] \}]. \end{aligned} \quad (45)$$

Величины B_p и B_{pq} являются функциями координат ядер, но они не зависят от координат электронов. Поэтому B_p и B_{pq} для основного и соответствующего Франк-Кондоновского возбужденного состояний равны между собой. Компонента F_{R0g} поля реакции, обусловленная ориентационной и атомной поляризацией среды, равна той части F_{Rj} , которая не зависит от ${}^u\mu_{jj}$ и ${}^u\alpha_j$, т. е.

$$F_{R0g} = \sum_{p=1}^N B_p [{}^v\mu_{00} + ^v\alpha_0 \sum_{q=1, q \neq p}^N B_{pq} ({}^v\mu_{00} + ^v\alpha_0 \sum_{s=1, s \neq q}^N B_{qs} {}^v\mu'_0)]. \quad (46)$$

Другая составляющая F_{REj} поля реакции при этом принимает вид

$$\begin{aligned} F_{REj} = F_{Rj} - F_{R0g} = \\ = \sum_{p=1}^N B_p {}^v\alpha_0 [\tilde{B}_p ({}^u\mu_{jj} + {}^u\alpha_j \sum_{t=1}^N B_t {}^v\mu'_0) + \sum_{q=1, q \neq p}^N B_{pq} {}^v\alpha_0 B_q {}^u\mu'_j]. \end{aligned} \quad (47)$$

Уменьшение энергии системы вследствие взаимодействия постоянного дипольного момента ${}^u\mu_{jj}$ растворенной молекулы с полем реакции F_{Rj} равно

$$-{}^u\tilde{\mu}_{jj} F_{Rj} = -{}^u\tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^N B_p [{}^v\mu_{00} + ^v\alpha_0 (B_p {}^u\mu_{jj} + \sum_{q=1, q \neq p}^N B_{pq} {}^v\mu_{00})]. \quad (48)$$

В формулах (48)–(50) опущены все нелинейные относительно α члены. Уменьшение энергии системы вследствие взаимодействия индуцированного дипольного момента растворенной молекулы, имеющей поляризуемость ${}^u\alpha_j$, с полем реакции равно

$$-\frac{1}{2} \tilde{F}_{Rj} {}^u\alpha_j F_{Rj} = -\frac{1}{2} {}^v\tilde{\mu}_{00} \sum_{p=1}^N \tilde{B}_p {}^u\alpha_j \sum_{q=1}^N B_q {}^v\mu_{00}. \quad (49)$$

Уменьшение энергии, обусловленное поляризацией среды, в результате которой в точке расположения растворенной молекулы возникает поле реакции F_{REj} , равно

$$W_{PEj} = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_j^* F_{REj} = \frac{1}{2} \tilde{\mu}_{jj}^* \sum_{p=1}^N B_p^v \alpha_0 \tilde{B}_p^u \mu_{jj}^* \quad (50)$$

Подставим выражения (48)–(50) в формулы (5) (при $j = g$) и (14) (при $j = a^{FK}$) и сравним полученные результаты с выражением (41). Из указанного сравнения следует, что второй, третий и четвертый члены в выражении (41) в точности равны соответствующим правым частям выражений (48)–(50); пятый член описывает дисперсионные взаимодействия E_{Dj} между растворенной молекулой и молекулами растворителя; шестой член не зависит от μ_{jj}^* и от α_j и, следовательно, по существу должен быть отождествлен с энергией W_{FOg} , определяемой выражением (12); седьмой член и часть шестого члена вместе представляют энергию E_{Lj} , которая необходима для образования полости в растворителе. Последние два члена не зависят от μ_{jj}^* и α_j и поэтому несущественны при изучении влияния растворителя на энергию переходов.

Проведенное сравнение показывает, что рассмотрение во втором порядке квантовомеханической теории возмущений в дипольном приближении приводит к тому же результату, что и классическая теория, если в последнем случае сохранять только члены, которые имеют порядок не выше первого относительно α .

4. Влияние растворителя на сдвиг волновых чисел вследствие дисперсионных взаимодействий в растворе

Выражение (41) содержит член, представляющий энергию дисперсионных взаимодействий между растворенной молекулой и окружающими молекулами растворителя:

$$E_{Dj} = - \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} \sum_{k \neq j} \frac{\tilde{\mu}_{b0}^v \tilde{B}_p^v \mu_{kj}^v \tilde{\mu}_{jk}^v B_p^v \mu_{0b}^v}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u} \quad (51)$$

Отсюда сдвиг волнового числа, обусловленный дисперсионными взаимодействиями в основном и возбужденном состояниях ($j = g, a$), равен

$$E_{Da} - E_{Dg} = - \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} \tilde{\mu}_{b0}^v \tilde{B}_p^v \left[\frac{\mu_{ga}^v \tilde{\mu}_{ag}^v}{E_b^v - E_0^v + E_g^u - E_a^u} - \frac{\mu_{ag}^v \tilde{\mu}_{ga}^v}{E_b^v - E_0^v + E_a^u - E_g^u} + \right. \\ \left. + \sum_{k \neq g, a} \left(\frac{\mu_{ka}^v \tilde{\mu}_{ak}^v}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u} - \frac{\mu_{kg}^v \tilde{\mu}_{gk}^v}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u} \right) \right] B_p^v \mu_{0b}^v \quad (52)$$

Выражение (52) или аналогичные ему выражения неоднократно использовали ранее [6, 7, 16—18]. При этом обычно принимали, что разность $E_{Da} - E_{Dg}$ всегда отрицательна, т. е. что дисперсионные взаимодействия вызывают сдвиг в сторону длинных волн. Но насколько известно автору, справедливость этого предположения не была доказана в общем виде. В первой части настоящего раздела приводится доказательство общего характера «красного» сдвига. Во второй части на основании приближенного рассмотрения выводится формула, позволяющая оценить величину сдвига и сравнить теорию с экспериментом.

После некоторых преобразований из формулы (52) получаем

$$\begin{aligned}
 E_{Da} - E_{Dg} = & - \sum_{k \neq g, a} \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} \left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} \times \\
 & \times \frac{{}^u\tilde{\mu}_{ka} B_p {}^v\mu_{b0} {}^v\tilde{\mu}_{0b} \tilde{B}_p {}^u\mu_{ak} - {}^u\tilde{\mu}_{kg} B_p {}^v\mu_{b0} {}^v\tilde{\mu}_{0b} \tilde{B}_p {}^u\mu_{gk}}{E_b^v - E_0^v} \\
 & - 2 (E_a^u - E_g^u) {}^u\tilde{\mu}_{ga} \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} [(E_b^v - E_0^v)^2 - (E_a^u - E_g^u)^2]^{-1} \times \\
 & \times B_p {}^v\mu_{b0} {}^v\tilde{\mu}_{0b} \tilde{B}_p {}^u\mu_{ag} - \\
 & - (E_a^u - E_g^u) \sum_{k \neq g, a} \sum_{p=1}^N \sum_{b \neq 0} [(E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u) \times \\
 & \times (E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u)]^{-1} {}^u\tilde{\mu}_{ka} B_p {}^v\mu_{b0} {}^v\tilde{\mu}_{0b} \tilde{B}_p {}^u\mu_{ak}. \quad (53)
 \end{aligned}$$

Кроме того, $E_a^u > E_g^u$, $E_b^v > E_0^v$ и обычно $(E_b^v - E_0^v) > (E_a^u - E_g^u)$. Следовательно, все множители во втором и третьем членах положительны, и поэтому вклад $E_{Da} - E_{Dg}$ в величину сдвига, обусловленный вторым и третьим членами, всегда отрицателен. Принимая во внимание выражение (38), перепишем первый член из формулы (53) в виде

$$\begin{aligned}
 \Delta E_D(1) = & - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} \times \\
 & \times \sum_{k \neq g, a} \sum_{b=1}^N [{}^u\tilde{\mu}_{ka} B_p {}^v\alpha_0 \tilde{B}_p {}^u\mu_{ak} - {}^u\tilde{\mu}_{kg} B_p {}^v\alpha_0 \tilde{B}_p {}^u\mu_{gk}], \quad (54)
 \end{aligned}$$

где $\left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1}$ представляет собой значение величины $\left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1}$, усредненное по всем членам суммы от k до b .

Сравнение формул (7) и (47) показывает, что в изотропной однородной среде приближенно выполняется следующее соотношение:

$$\sum_{p=1}^N B_p {}^v \alpha_0 \tilde{B}_p = f', \quad (55)$$

где f' — величина, определяемая формулой (9). Из выражения (54) следует, что

$$\Delta E_D(1) = -\frac{1}{2} f' \left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} \sum_{h \neq g, a} [{}^u \tilde{\mu}_{ha} {}^u \mu_{ah} - {}^u \tilde{\mu}_{hg} {}^u \mu_{gh}]. \quad (56)$$

В соответствии с правилом сумм Томаса — Рейхе — Куна имеем

$$\sum_h [(E_k^u - E_a^u) {}^u \tilde{\mu}_{ha} {}^u \mu_{ah} - (E_k^u - E_g^u) {}^u \tilde{\mu}_{hg} {}^u \mu_{gh}] = 0, \quad (57)$$

или

$$\begin{aligned} & \overline{(E_k^u - E_g^u)} \sum_{h \neq g, a} [{}^u \tilde{\mu}_{ha} {}^u \mu_{ah} - {}^u \tilde{\mu}_{hg} {}^u \mu_{gh}] = \\ & = (E_a^u - E_g^u) [2 {}^u \tilde{\mu}_{ag} {}^u \mu_{ga} + \sum_{h \neq g, a} {}^u \tilde{\mu}_{ha} {}^u \mu_{ah}], \end{aligned} \quad (58)$$

где $\overline{(E_k^u - E_g^u)}$ представляет собой значение величины $(E_k^u - E_g^u)$, усредненное по k членам суммы. На основании уравнения (58) из выражения (56) получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_D(1) &= \\ &= -\frac{1}{2} f' \left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} \frac{E_a^u - E_g^u}{(E_k^u - E_g^u)} [2 {}^u \tilde{\mu}_{ag} {}^u \mu_{ga} + \sum_{h \neq g, a} {}^u \tilde{\mu}_{ha} {}^u \mu_{ah}]. \end{aligned} \quad (59)$$

Если начальное состояние рассматриваемого возбуждения g (или конечное состояние в случае испускания) является основным электронным состоянием, то $(E_k^u - E_g^u) > 0$ (для всех $k \neq g$) и, следовательно, $(E_k^u - E_g^u) > 0$ и

$$\left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^{-1} > 0.$$

Таким образом, все сомножители в выражении для $\Delta E_D(1)$ положительны, и поэтому величина $\Delta E_D(1)$ должна быть отрицательной.

Этот вывод завершает доказательство того, что дисперсионные взаимодействия обуславливают красный сдвиг в растворах по сравнению с газообразным состоянием в том случае, если по

крайней мере одно из участвующих состояний рассматриваемого перехода является основным электронным состоянием (как это обычно и бывает) и если энергия перехода меньше энергии электронных переходов в молекуле растворителя (что также почти всегда выполняется).

Для оценки величины сдвига волновых чисел необходимо ввести некоторые приближения. Обозначим волновые функции растворенной молекулы в рассматриваемых основном и возбужденном состояниях и в каком-нибудь одном из возбужденных состояний соответственно через Ψ_g , Ψ_a и Ψ_k . Указанные волновые функции приближенно можно представить в виде слэтеровских детерминантов, построенных из ортогональных молекулярных спин-орбиталей (МСО):

$$\Psi_g = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \dots \psi_{n-1}(n-1) \psi_n(n) \}, \quad (60)$$

$$\Psi_a = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \dots \psi_{n-1}(n-1) \psi_{n+r}(n) \}, \quad (61)$$

$$\Psi_{j(l_j)} = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \dots \psi_{n+l_j}(j) \dots \psi_{n-1}(n-1) \psi_n(n) \}, \quad (62)$$

$$\Psi_{ai(l_i)} = \mathcal{A} \{ \psi_1(1) \dots \psi_{n+l_i}(i) \dots \psi_{n-1}(n-1) \psi_{n+r}(n) \}, \quad (63)$$

где \mathcal{A} — оператор антисимметризации; волновым функциям (60) — (63) отвечают энергии E_g^u , E_a^u , $E_{j(l_j)}^u$, $E_{ai(l_i)}^u$. Волновая функция Ψ_a описывает состояние, в котором электрон возбужден с МСО ψ_n на МСО ψ_{n+r} ; $\Psi_{j(l_j)}$ — состояние, в котором электрон возбужден с МСО ψ_j на МСО ψ_{n+l_j} ; $\Psi_{ai(l_i)}$ — состояние, в котором один электрон возбужден с МСО ψ_n на МСО ψ_{n+r} , а другой электрон возбужден с МСО ψ_i на МСО ψ_{n+l_i} . С волновыми функциями (60) — (63) матричные элементы принимают вид

$$\begin{aligned} {}^u\mu_{j(l_j),g} &= \langle \Psi_{j(l_j)} | \mathcal{H}^u | \Psi_g \rangle = -e \langle \psi_{(n+l_j)} | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \\ (j &= 1, 2, \dots, n; l_j = 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (64)$$

Все матричные элементы ${}^u\mu_{kg}$ с волновыми функциями Ψ_k , которые отвечают возбуждению двух и более электронов, равны нулю. Для матричных элементов ${}^u\mu_{j(l_j),a}$ и ${}^u\mu_{ai(l_i),a}$ получим

$$\begin{aligned} {}^u\mu_{j(l_j),a} &= \langle \Psi_{j(l_j)} | \mathcal{H}^u | \Psi_a \rangle = -\delta_{jn} e \langle \psi_{(n+l_j)} | \mathbf{r} | \psi_{n+r} \rangle \\ (l_j &= 1, 2, \dots), \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} {}^u\mu_{ai(l_i),a} &= \langle \Psi_{ai(l_i)} | \mathcal{H}^u | \Psi_a \rangle = -e \langle \psi_{(n+l_i)} | \mathbf{r} | \psi_i \rangle \\ (i &= 1, 2, \dots, n-1; l_i = 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (66)$$

В принятом приближении сумма по $k \neq g$, a в выражении (52) принимает вид

$$\begin{aligned} \sum_{k \neq g, a} \left(\frac{v \mu_{ka} v \tilde{\mu}_{ak}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u} - \frac{v \mu_{kg} v \tilde{\mu}_{gk}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u} \right) = \\ = e^2 \left[\sum_{l_1 \neq 0} \frac{\langle \psi_{n+l_1} | \mathbf{r} | \psi_l \rangle \langle \psi_l | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_1} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{a(l_1)}^u + E_a^u} + \dots + \right. \\ + \sum_{l_{n-1} \neq 0} \frac{\langle \psi_{n+l_{n-1}} | \mathbf{r} | \psi_{n-1} \rangle \langle \psi_{n-1} | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_{n-1}} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{a(n-1)(l_{n-1})}^u - E_a^u} + \\ + \sum_{l_n \neq 0, r} \frac{\langle \psi_{n+l_n} | \mathbf{r} | \psi_{n+r} \rangle \langle \psi_{n+r} | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_n} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{n(l_n)}^u - E_a^u} - \\ - \sum_{l_1 \neq 0} \frac{\langle \psi_{n+l_1} | \mathbf{r} | \psi_l \rangle \langle \psi_l | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_1} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{l(l_1)}^u - E_g^u} - \dots - \\ - \sum_{l_{n-1} \neq 0} \frac{\langle \psi_{n+l_{n-1}} | \mathbf{r} | \psi_{n-1} \rangle \langle \psi_{n-1} | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_{n-1}} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{n-1(l_{n-1})}^u - E_g^u} - \\ \left. - \sum_{l_n \neq 0, r} \frac{\langle \psi_{n+l_n} | \mathbf{r} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \tilde{\mathbf{r}} | \psi_{n+l_n} \rangle}{E_b^v - E_0^v + E_{n(l_n)}^u - E_g^u} \right]. \quad (67) \end{aligned}$$

Приближенно можно записать, что

$$E_b^v - E_0^v + E_{aj(l_j)}^u - E_a^u = E_b^v - E_0^v + E_{j(l_j)}^u - E_g^u. \quad (68)$$

С учетом соотношения (68) выражение (67) упрощается:

$$\begin{aligned} \sum_{k \neq g, a} \left(\frac{v \mu_{ka} v \tilde{\mu}_{ak}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u} - \frac{v \mu_{kg} v \tilde{\mu}_{gk}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u} \right) = \\ = \sum_{l_n \neq 0, r} \left(\frac{v \mu_{n(l_n), a} v \tilde{\mu}_{a, n(l_n)}}{E_b^v - E_0^v + E_{n(l_n)}^u - E_a^u} - \frac{v \mu_{n(l_n), g} v \tilde{\mu}_{g, n(l_n)}}{E_b^v - E_0^v + E_{n(l_n)}^u - E_g^u} \right). \quad (69) \end{aligned}$$

В рассматриваемом приближении сумма по всем возбужденным состояниям $k \neq g$, a растворенной молекулы сводится к сумме по всем состояниям, в которых возбуждена только одна орбиталь, причем только та орбиталь, которая возбуждается в учитываемом возбужденном состоянии.

Выражение (52) на основании формул (55), (69) и соотношения

$$2 \sum_{b \neq 0} \frac{v \mu_{b0} v \tilde{\mu}_{0b}}{(E_b^v - E_0^v)^2} = \frac{2}{(E_b^v - E_0^v)} \sum_{b \neq 0} \frac{v \mu_{b0} v \tilde{\mu}_{0b}}{E_b^v - E_0^v} = \frac{v a_0}{(E_b^v - E_0^v)} \quad (70)$$

принимает вид

$$\begin{aligned}
 E_{Da} - E_{Dg} = & -1/2 f' \left\{ \left[1 + \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \times \right. \\
 & \times \sum_{l_n \neq 0, r} [{}^u\tilde{\mu}_{n(l_n), a} {}^u\mu_{a, n(l_n)} - {}^u\tilde{\mu}_{n(l_n), g} {}^u\mu_{g, n(l_n)}] + \\
 & + 2 \frac{E_a^u - E_g^u}{(E_b^v - E_0^v)} \left[1 - \left(\frac{E_a^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^2 \right]^{-1} {}^u\tilde{\mu}_{ga} {}^u\mu_{ag} + \frac{E_a^u - E_g^u}{(E_b^v - E_0^v)} \times \\
 & \left. \times \left[1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_a^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \left[1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \sum_{l_n \neq 0, r} {}^u\tilde{\mu}_{n(l_n), a} {}^u\mu_{a, n(l_n)} \right\}, \quad (71)
 \end{aligned}$$

где чертой обозначены средние значения по всем членам соответствующих сумм. В соответствии с правилом сумм Томаса — Рейхе — Куна в одноэлектронном приближении имеют место следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
 \sum_{l_n \neq 0, r} (E_{n(l_n)}^u - E_g^u) {}^u\tilde{\mu}_{n(l_n), g} {}^u\mu_{g, n(l_n)} = \\
 = 3/2 \frac{\hbar^2 e^2}{m} k - (E_a^u - E_g^u) {}^u\tilde{\mu}_{ga} {}^u\mu_{ag}, \quad (72)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{l_n \neq 0, r} (E_{n(l_n)}^u - E_a^u) {}^u\tilde{\mu}_{n(l_n), a} {}^u\mu_{a, n(l_n)} = 3/2 \frac{\hbar^2 e^2}{m} k + \\
 + (E_a^u - E_g^u) {}^u\tilde{\mu}_{ga} {}^u\mu_{ag}, \quad (73)
 \end{aligned}$$

где k — константа порядка единицы; e и m — соответственно заряд и масса электрона. Средние значения $\overline{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}$ и $\overline{E_{n(l_n)}^u - E_a^u}$ опять можно получить на основании правила сумм. В таком случае из формул (71)–(73) найдем, что

$$E_{Da} - E_{Dg} = -f' D, \quad (74)$$

где

$$\begin{aligned}
 D = & 1/2 \left[1 + \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \left[3/2 \frac{\hbar^2 e^2}{m} k \left(\frac{1}{(E_{n(l_n)}^u - E_a^u)} - \frac{1}{(E_{n(l_n)}^u - E_g^u)} \right) + \right. \\
 & + \left(\frac{1}{(E_{n(l_n)}^u - E_a^u)} + \frac{1}{(E_{n(l_n)}^u - E_g^u)} \right) (E_a^u - E_g^u) {}^u\tilde{\mu}_{ga} {}^u\mu_{ag} \left. \right] + \\
 & + \frac{E_a^u - E_g^u}{(E_b^v - E_0^v)} \left[1 - \left(\frac{E_a^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right)^2 \right]^{-1} {}^u\tilde{\mu}_{ga} {}^u\mu_{ag} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{E_a^u - E_g^u}{2(E_b^v - E_0^v)} \left[1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \left[1 - \frac{E_{n(l_n)}^u - E_a^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} \times \\
 & \times \left[\frac{3}{2} \frac{\hbar^2 e^2}{m} k + (E_a^u - E_g^u) \mu_{ga}^u \mu_{ag}^u \right] (E_{n(l_n)}^u - E_a^u)^{-1}. \quad (75)
 \end{aligned}$$

Из соотношения (74) следует, что сдвиг волновых чисел, обусловленный дисперсионными взаимодействиями, должен быть линейной функцией f' [выражение (9)]. Этот вывод также совпадает с результатами, полученными другими исследователями [6, 7, 16], и экспериментально проверен на некоторых молекулах [11, 18–24]. Наиболее важный член, входящий в D , — это первый член выражения (75). Двумя другими членами в первом приближении можно пренебречь. Для грубой оценки примем, что

$$\begin{aligned}
 \left[1 + \frac{E_{n(l_n)}^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v} \right]^{-1} &= 1, \quad k = 1, \\
 \overline{(E_{n(l_n)}^u - E_g^u)} &= \overline{E_n^u} - E_g^u; \quad \overline{(E_{n(l_n)}^u - E_a^u)} = \overline{E_n^u} - E_a^u.
 \end{aligned}$$

Можно ожидать, что у первых электронных переходов средняя энергия $\overline{E_n^u} - E_g^u$ близка к энергии ионизации растворенной молекулы. С учетом указанных выше приближений выражение (75) сводится к следующему:

$$D = \frac{1}{2} \frac{E_a^u - E_g^u}{(\overline{E_n^u} - E_g^u)(\overline{E_n^u} - E_a^u)} \left[\frac{3}{2} \frac{\hbar^2 e^2}{m} + (2\overline{E_n^u} - E_a^u - E_g^u) |\mu_{ag}^u|^2 \right]. \quad (76)$$

Формула (76), описывающая сдвиг, который обусловлен дисперсионными взаимодействиями, состоит из двух членов. Первый член в (76) зависит только от величин энергий; второй член зависит также от дипольного момента перехода μ_{ag} рассматриваемой молекулы. Следовательно, приближенно величина сдвига полосы будет увеличиваться с возрастанием вероятности перехода. Однако наличие первого члена приводит к тому, что сдвиг остается ограниченным для полос с очень малой интенсивностью. Изложенные соображения хорошо согласуются с экспериментом [11, 19, 25, 26].

5. Сдвиг волновых чисел поглощения и испускания

Используя формулы (5), (15) и (74), получим выражение зависимости величины сдвига $\Delta \tilde{\nu}_a$ волнового числа, соответствующего переходу из состояния g в состояние a :

$$\hbar c \Delta \tilde{\nu}_a = \hbar c (\tilde{\nu}_a^{\text{раств}} - \tilde{\nu}_a^0) =$$

$$\begin{aligned}
&= E_{La}^{ФК} - E_{Lg} - f' D^{-1/2} f' (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f' \alpha_a)^{-1} (\mu_a - \mu_g) - \\
&- f (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f \alpha_g)^{-1} \mu_g - f \tilde{\mu}_g (1 - f' \alpha_a)^{-1} (1 - f \alpha_g)^{-2} (\alpha_a - \alpha_g) \times \\
&\times [1/2 f (1 - f' \alpha_g) \mu_g + f' (1 - f \alpha_g) (\mu_a - \mu_g)], \quad (77)
\end{aligned}$$

где $\tilde{\nu}_a^0$ и $\tilde{\nu}_a^{\text{раств}}$ — волновые числа поглощения рассматриваемого перехода соответственно в газообразном состоянии и в растворе. Первые два члена правой части формулы (77) представляют разность энергий, необходимых для образования полости в основном и возбужденном состояниях. Для большинства переходов изменение размеров полости в процессе возбуждения мало и указанными членами можно пренебречь. Однако в некоторых случаях может происходить увеличение размеров полости, что приводит к дополнительному сдвигу полосы поглощения в сторону коротких волн («синий» сдвиг). Такие случаи наблюдал, например, Эванс [27] при исследовании ридберговских возбужденных состояний. С другой стороны, уменьшение размеров полости может оставить сумму указанных членов равной нулю. Третий член в формуле (77) описывает дисперсионное взаимодействие между растворенной молекулой и окружающими молекулами растворителя соответственно формулам (74), (75) или приближенно формуле (76). Четвертый и пятый члены представляют собой изменение энергии вследствие изменения постоянного дипольного момента растворенной молекулы в процессе возбуждения. Последний член зависит от изменения поляризуемости $\alpha_a - \alpha_g$ при возбуждении, но пока об этом изменении мы знаем еще очень мало [28]. Последний член становится заметным, только если μ_g или $(\mu_a - \mu_g)$ велики. Но в этом случае обычно два предшествующих члена также являются весьма большими; они в такой степени возрастают, что в основном определяют влияние растворителя на величину сдвига волнового числа. Следовательно, последним членом в формуле (77) приближенно можно пренебречь в большинстве случаев.

Третий и четвертый члены в формуле (77) зависят от показателя преломления растворителя, а пятый — от диэлектрической проницаемости. Если в процессе возбуждения происходит значительное увеличение или уменьшение дипольного момента, обе указанные зависимости обычно играют важную роль. Следовательно, вообще говоря, при использовании функции, зависящей только от одного параметра, который характеризует растворитель, невозможно описать влияние растворителя на положение полос поглощения, как это пытался сделать Козовер [29]. Линейные зависимости, установленные подобным образом, справедливы только для некоторых избранных молекул, но не вообще для всех. По тем же самым причинам невозможно описать «полярность» растворителей посредством функции, зависящей только от вол-

новых чисел поглощения какой-нибудь определенной молекулы, что пытались сделать в работах [29, 30].

Четвертый и пятый члены в выражении (77) становятся равными нулю, если в процессе возбуждения не происходит изменения дипольного момента. В таком случае влияние растворителя на положение полос будут определять дисперсионные взаимодействия, вследствие чего в формуле (77) становится существенным только член $-f'D$. Сдвиг полос спектра в растворителе по сравнению с газообразным состоянием при этом составит приблизительно $70-3000\text{ см}^{-1}$ в сторону меньших волновых чисел. Рассматриваемый сдвиг будет зависеть только от функции f' , т. е. от показателя преломления растворителя.

Если в процессе возбуждения происходит изменение дипольного момента, то необходимо также принять во внимание четвертый и пятый члены в формуле (77). При увеличении дипольного момента четвертый и пятый члены приведут к «красному» сдвигу полос поглощения, а при уменьшении — к «синему» сдвигу. Если основное состояние характеризуется большим дипольным моментом и, кроме того, происходит значительное изменение дипольного момента в процессе возбуждения, то величина сдвига, обусловленная четвертым и пятым членами, становится значительной. Например, если у молекулы с радиусом взаимодействия a , равным $6 \cdot 10^{-8}\text{ см}$, дипольный момент μ_g в основном состоянии равен $6D$, а изменение дипольного момента $\mu_a - \mu_g$ составляет $30D$, то сдвиг полосы поглощения в неполярном растворителе ($\epsilon_{DK} = 2$) по сравнению с газообразным состоянием составит 4000 см^{-1} , а в полярной среде¹ ($\epsilon_{DK} = 30$) он составит 12000 см^{-1} по сравнению с раствором в неполярной среде. В рассматриваемом случае влияние растворителя на положение полос поглощения будет преимущественно определяться функцией f , т. е. диэлектрической проницаемостью растворителя.

Аналогичное рассмотрение приводит к установлению влияния растворителя на положение полос в спектрах испускания, но в этом случае возникает ряд дополнительных осложнений. Франк-кондоновское возбужденное состояние не является равновесным, так как ориентационная и атомная поляризация окружающих молекул растворителя зависит еще от дипольного момента возбужденной молекулы в основном состоянии, а для того, чтобы завершилась перегруппировка молекул растворителя и наступило рав-

¹ Сдвиг полосы поглощения в умеренно полярном растворителе по отношению к сильно полярному растворителю будет всегда небольшим, так как функция f , определяемая выражением (3), очень резко изменяется только в области малых значений ϵ_{DK} . При средних значениях ϵ_{DK} функция f увеличивается медленно, а при более высоких значениях ϵ_{DK} — крайне медленно.

новесие, соответствующее дипольному моменту растворенной молекулы в возбужденном состоянии, требуется определенное время релаксации τ_R . Обозначим время жизни молекулы в возбужденном состоянии через τ_e и рассмотрим два следующих предельных случая.

Если $\tau_R \gg \tau_e$, то испускание произойдет раньше, чем осуществится любая перегруппировка молекул растворителя; таким образом, начальное состояние в процессе испускания является франк-кондоновским возбужденным состоянием, а конечное — основным равновесным состоянием. Следовательно, в этом случае волновое число процесса испускания будет равно волновому числу соответствующего процесса поглощения, и для описания влияния растворителя на волновое число испускания можно использовать выражение (77).

Если $\tau_R \ll \tau_e$, то равновесное состояние будет достигнуто, прежде чем произойдет процесс испускания. Начальное состояние в этом случае будет равновесным возбужденным состоянием, а конечное — соответствующим франк-кондоновским основным состоянием. Если повторить описанные выше вычисления, найдем, что для рассматриваемого случая в выражениях (5) и (15) все индексы g следует заменить на a , а все индексы a — на g . В результате получим выражение¹, описывающее сдвиг $\Delta \tilde{\nu}_e$ волновых чисел поглощения, соответствующих переходу между состояниями a и g :

$$\begin{aligned} hc\Delta \tilde{\nu}_e &= hc(\tilde{\nu}_e^{\text{раств}} - \tilde{\nu}_e^0) = \\ &= E_{La} - E_{Lg}^{\text{ФК}} - f'D + \frac{1}{2}f'(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g)(1 - f'\alpha_g)^{-1}(\mu_a - \mu_g) - \\ &- f(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g)(1 - f\alpha_a)^{-1}\mu_a - f\tilde{\mu}_a(1 - f'\alpha_g)^{-1}(1 - f\alpha_a)^{-2}(\alpha_a - \alpha_g) \times \\ &\times [\frac{1}{2}f(1 - f'\alpha_a)\mu_a - f'(1 - f\alpha_a)(\mu_a - \mu_g)] \quad (\tau_R \ll \tau_e), \end{aligned} \quad (78)$$

где $\tilde{\nu}_e^0$ и $\tilde{\nu}_e^{\text{раств}}$ — волновые числа испускания рассматриваемого перехода соответственно в газообразном состоянии и в растворе. У молекул с большим дипольным моментом в полярных растворителях обычно оказывается наиболее существенным пятый член в выражении (78). Этот член зависит от дипольного момента молекулы в возбужденном состоянии, а также от изменения дипольного момента в процессе испускания. Если дипольный момент в возбужденном состоянии больше, чем в основном, также произойдет «красный» сдвиг полосы в спектре испускания; причем величина

¹ Следует иметь в виду, что для выражений (77) и (78) было принято равенство дисперсионных взаимодействий во франк-кондоновском и соответствующем равновесном состояниях; это обычно справедливо с достаточной степенью точности; в противном случае следует отличать величину D_a (для поглощения) от величины D_e (для испускания).

сдвига будет возрастать с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя.

Если $\tau_R \approx \tau_e$, точное рассмотрение оказывается довольно сложным. При этом величина сдвига будет промежуточной между сдвигами в двух выше рассмотренных предельных случаях.

В жидких растворах при комнатной температуре τ_R обычно находится в интервале 10^{-12} — 10^{-11} сек. С другой стороны, время жизни возбужденного состояния τ_e равно 10^{-8} сек. Следовательно, в большинстве случаев для рассмотренных условий выполняется соотношение $\tau_R \ll \tau_e$. При увеличении температуры время τ_R сильно возрастает, а τ_e очень слабо зависит от температуры. Поэтому при понижении температуры осуществляется положение, когда $\tau_R \approx \tau_e$, а в твердых растворах почти всегда $\tau_R \gg \tau_e$.

6. Приложения теории

Выражения (77) и (78), описывающие сдвиг волновых чисел поглощения и испускания, основаны на модели, несколько упрощенной по сравнению с реальной системой. Наиболее важные упрощения заключаются в следующем:

1) Поглощение и испускание мы рассматриваем только для идентичных молекул в различных растворителях.

2) Вычисления взаимодействий между растворенной молекулой и окружающими ее молекулами растворителя основаны на статистической теории. Однако это справедливо лишь в том случае, если характеристическое время взаимодействия меньше времени рассматриваемого процесса, который происходит при электронных возбуждениях в растворах.

3) Взаимодействия между растворенной молекулой и молекулами растворителя приближенно представлены как взаимодействия между диполями. Дипольное приближение допустимо, поскольку между электронными распределениями растворенной молекулы и молекул растворителя отсутствует сколько-нибудь существенное перекрытие. Кроме того, из рассмотрения исключены все процессы, в которых происходит передача заряда между растворенной молекулой и молекулами растворителя.

4) Окружение растворенной молекулы принимается однородной и изотропной средой. Это допущение обычно вызывает наиболее серьезные сомнения. Если полный дипольный момент молекул растворителя небольшой, но имеется несколько парциальных дипольных моментов, как, например, в случае диоксана или четыреххлористого углерода, то поле реакции, обусловленное парциальными моментами, будет больше, чем значение, вычисленное с использованием диэлектрической проницаемости. В растворителе, составленном из смеси двух или нескольких веществ, распре-

деление вблизи растворенной молекулы может не быть однородным, что также приведет к большему значению поля реакции по сравнению с значением, вычисленным по величине диэлектрической проницаемости. Если растворенная молекула обладает большим дипольным моментом, вблизи нее могут проявляться эффекты диэлектрического насыщения, что вызовет уменьшение поля реакции.

Вводя указанные приближения, нельзя ожидать, чтобы полученные выше выражения, отражающие влияние растворителя на поглощение и испускание, давали совершенно точный результат. Однако если для изучения влияния растворителя выбрать различные растворители в достаточно широком наборе по диэлектрической проницаемости и показателю преломления, то можно надеяться, что неопределенности, обусловленные упрощениями модели, в среднем частично компенсируют друг друга.

Формулы (77) и (78) можно преобразовать в эквивалентные им выражения, которые более удобны для применения:

$$\begin{aligned}\Delta &= hc (\tilde{\nu}_a^{\text{раств}} - \tilde{\nu}_e^{\text{раств}}) = \\ &= hc (\tilde{\nu}_a^0 - \tilde{\nu}_e^0) + (f - f') (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f'\alpha)^{-1} (1 - f\alpha)^{-1} (\mu_a - \mu_g) \\ &\quad (\tau_R \ll \tau_e),\end{aligned}\quad (79)$$

$$\begin{aligned}\Sigma &= hc (\tilde{\nu}_a^{\text{раств}} + \tilde{\nu}_e^{\text{раств}}) = \\ &= hc (\tilde{\nu}_a^0 + \tilde{\nu}_e^0) - 2f'D - f (\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g) (1 - f\alpha)^{-1} (\mu_a + \mu_g) \quad (\tau_R \ll \tau_e).\end{aligned}\quad (80)$$

При выводе выражений (79) и (80) было принято, что 1) электронные состояния, участвующие в рассмотренном процессе поглощения, одинаковы с электронными состояниями, участвующими в рассмотренном процессе испускания; 2) $\tau_R \ll \tau_e$; 3) членами, зависящими от изменения поляризуемости $\alpha_a - \alpha_g$, можно пренебречь, т. е. $\alpha_g = \alpha_a = \alpha$; 4) разностью $E_{La} - E_{Lg}$ также можно пренебречь. Более того, мы должны допустить, что значения μ_g , α_g и E_{Dg} в равновесном основном состоянии равны соответствующим значениям этих же величин во френк-кондоновском основном состоянии, а значения μ_a , α_a и E_{Da} в равновесном возбужденном состоянии равны соответствующим значениям этих же величин во френк-кондоновском возбужденном состоянии. Последние допущения справедливы с хорошей степенью точности главным образом в том случае, если выполняется допущение 1).

Величина Δ , определяемая выражением (79), содержит только один член, зависящий от растворителя. Величина Σ , определяемая выражением (80), содержит член $-f'D$, который лишь незначительно зависит от растворителя. Поэтому часто наиболее важным

оказывается эффект, обусловленный только последним членом выражения (80). Следовательно, влияние растворителя на много удобнее представлять при помощи величин Δ и Σ , чем при помощи выражений (77) и (78).

Выражения (79) и (80) можно использовать для вычисления дипольных моментов в возбужденных состояниях [8—11, 24, 31—40]. Для этого надо оценить значение радиуса взаимодействия a в функциях f [выражение (3)] и f' [выражение (9)]. Точность вычисления дипольных моментов при этом ограничена неопределенностью величины a . Даже небольшая ошибка в определении a приводит к значительному эффекту, так как f и f' являются кубическими функциями a и дипольные моменты зависят от f и f' в степени $1/2$.

Таблица 14

Данные по сдвигу волновых чисел полос поглощения
в нафталине и фенантрене

	Нафталин			Фенантрен		
	1L_b	1L_a	1B_b	1L_b	1L_a	1B_b
$(E_a^u - E_g^u)/hc$ (газ), см^{-1}	32456	35919	47481	29163	35260	41314
D/hc , см^{-1}	1500	4800	11300	1300	5600	8000
$ \mu_{ag} ^2 \cdot 10^{30}$, (эл.-ст. ед.) $^2 \cdot \text{см}^2$	0,130	10,6	73,8	0,212	10,6	54
$a \cdot 10^8$, см	4,6	4,6	4,6	5	5	5
$(E_n^u - E_g^u)/hc$, см^{-1}	68000	56000	75000	61000	50000	63000
E_I^u/hc , см^{-1}	65000	—	—	64000	—	—

В случае молекул, не имеющих дипольного момента в основном и возбужденном состояниях, влияние растворителя на положение полос поглощения в значительной степени определяется членом $-f'D$ в выражении (77), который характеризует дисперсионные взаимодействия. Приведем пример. Вейганг [18, 23] опубликовал значения волновых чисел определенных электронно-колебательных полос первых трех полос поглощения 1L_b , 1L_a и 1B_b нафталина и фенантрена в 38 различных растворителях. При этом значения волновых чисел удовлетворяют выведенному соотношению, т. е. $\tilde{\nu}_a^{\text{раств}}$ приближенно является линейной функцией f' . В табл. 14 представлены экспериментальные значения D и $(E_a^u - E_g^u)$ для газообразного состояния и квадратов дипольных моментов рассматриваемых электронных переходов. По значениям D , $E_a^u - E_g^u$, $|\mu_{ag}|^2$ и принятому значению параметра a при помощи выраже-

ния (76) вычислены величины $\bar{E}_n^u - E_g^u$. Мы уже отмечали, что разности $\bar{E}_n^u - E_g^u$ приближенно должны быть равны энергиям первых переходов определенной молекулы, а также потенциалам ионизации E_I^u . Сравнение значений $\bar{E}_n^u - E_g^u$ и E_I^u , приведенных в табл. 14, показывает, что $\bar{E}_n^u - E_g^u$ и E_I^u совпадают с точностью до 20%. Если принять во внимание, что интервал сдвигов волновых чисел, т. е. значений D , колеблется примерно от 1 до 6 и интервал изменения $|\mu_{ag}|^2$ составляет 1—500, то можно сделать вывод, что полученные результаты подтверждают справедливость введенных приближений. (При этом важно проверить постоянство разности $\bar{E}_n^u - E_g^u$ для различных переходов в каждой из молекул. В отличие от этого сравнение $\bar{E}_n^u - E_g^u$ и E_I^u не приносит большой пользы, так как $\bar{E}_n^u - E_g^u$ сильно зависит от степени неопределенности величины α .) Некоторые другие примеры, в частности с применениями выражений (79) и (80), рассмотрены в работе [11].

7. Обсуждение некоторых более ранних работ

Большое влияние изменения дипольных моментов переходов на величину сдвига полос в спектрах было уже отмечено в статье [41]. В работе, посвященной дисперсионным взаимодействиям, Бейлис [42] рассмотрел некоторые применения принципа Франка — Кондона при изучении спектров в растворах. Позже Бейлис и Мак-Рэ [43] разделили зффекты, обусловленные поляризацией и дисперсионными взаимодействиями.

Первые количественные вычисления в рамках теории возмущений провел Ошика [6]. В качестве функций нулевого приближения он использовал произведения, составленные из волновых функций свободной молекулы и растворенного вещества и из волновых функций растворителя как целого. Однако в принятом приближении Ошика не учел зффекты, описывающие поляризацию молекул растворителя дипольным моментом растворенной молекулы. Вследствие этого в выражениях (5) и (15) им были опущены величины W_{FOg} , W_{FEg} и W_{FEa}^{FK} , так что выражения для $\tilde{\Delta\nu}_a$ и $\tilde{\Delta\nu}_c$, вычисленные Ошика [6], не совпадают с соответствующими выражениями (77) и (78), даже если пренебречь в них последними членами, обусловленными поляризуемостью растворителя.

Мак-Рэ [7] также рассмотрел данную проблему при помощи теории возмущений, подобно тому, как это было описано в разд. 3 (стр. 184). Полученные им результаты незначительно отличаются от выражения (39). Введение членов, включающих поляризуемость, было произвольным, в частности для величин F_{ROg} , F_{REG} и F_{REa}^{FK} . Соответственно полученные им выражения для $\Delta\nu_a$ и $\Delta\nu_c$

одинаковы с выражениями (77) и (78), если в последних пренебречь членами, отвечающими поляризуемости растворителя, и значительно отличаются от них, если указанные члены сохранить.

Исследование в рамках классических представлений было проведено Липпертом [8]; при этом он не учел поляризуемости растворителя. Результаты, полученные Липпертом, в точности совпадают с результатами, представленными в нашем обсуждении, если пренебречь всеми членами, соответствующими поляризуемости растворителя. Бакшиев [9] указал на то, что поляризуемостью растворителя, вообще говоря, не следует пренебрегать. Некоторые ошибки, допущенные при классическом рассмотрении [11], приводят к некоторым различиям в отношении членов поляризуемости в выражениях (77) и (78). Билот и Кавский [10] не учли изменения энергии при возбуждении, обусловленного различной поляризацией среды вокруг возбужденной молекулы в основном и франк-кондоновском возбужденном состояниях. Поэтому формулы, полученные данными авторами, отличаются от выражений (77) и (78), даже если опустить в последних члены, описывающие поляризуемость растворителя.

Чтобы определить дипольные моменты в возбужденных состояниях по сдвигу полос поглощения и флуоресценции, обычно используют величину Δ [выражение (79)]. Если пренебречь членами, отвечающими поляризуемости, все авторы должны были бы получить одинаковые выражения для величины Δ , так как несомпадающие члены отсутствовали бы в выражении для Δ . Обычно члены, отвечающие поляризуемости, не оказывают существенного влияния на другие величины. Поэтому в большинстве случаев применение различных соотношений обуславливает только небольшие различия при определении дипольных моментов. Однако, вообще говоря, члены, отвечающие поляризуемости, не малы и должны быть приняты во внимание. В таком случае все вычисления или оценки должны быть проведены на основе выражений (77)–(80). Работы, посвященные изучению зависимости сдвига полос вследствие дисперсионных взаимодействий, подробно обсуждены в статье [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kundt A., Ann. Phys. Chem., 4, 34 (1878).
2. Kauffmann H., Beiswenger A., Z. Physik. Chem., A50, 350 (1904).
3. Scheibe G., Felgor E., Rossler G., Chem. Ber., 60, 1406 (1927).
4. Sheppard S. E., Rev. Mod. Phys., 14, 303 (1942).
5. Briegleb G., Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
6. Ooshika Y., J. Phys. Soc. Japan, 9, 594 (1954).
7. McRae E. G., J. Phys. Chem., 61, 562 (1957).

8. Lippert E., Ber. Bunsenges Physik. Chem., 61, 962 (1957).
9. Бакшиев Н. Г., Оптика и спектр., 10, 379 (1961).
10. Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch., 17a, 621 (1962).
11. Liptay W., 2nd Internationales Farbensymposium, Elmau, April 1964; Z. Naturforsch., 20a (1965).
12. Onsager L., J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
13. Böttcher C. J. F., Theory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam, 1952.
14. Jortner J., Mol. Phys., 5, 257 (1962).
15. Burak I., Treinin A., Trans. Faraday Soc., 59, 1490 (1963).
16. Bayliss N. S., J. Chem. Phys., 18, 292 (1950).
17. Longuet-Higgins H. C., Pople J. A., J. Chem. Phys., 27, 192 (1957).
18. Weigang O. E., J. Chem. Phys., 33, 892 (1960).
19. Bayliss N. S., Hulme L., Australian J. Chem., 6, 257 (1953).
20. Badger G. M., Pearce R. S., Spectrochim. Acta, 4, 280 (1951).
21. Coggeshall N. D., Pozetsky A., J. Chem. Phys., 19, 980 (1951).
22. Le Rosen A. L., Reid C. E., J. Chem. Phys., 20, 233 (1952).
23. Weigang O. E., Wild D. D., J. Chem. Phys., 37, 1180 (1962).
24. Balasubramanian A., Rao C. N. R., Spectrochim. Acta, 18, 1337 (1962).
25. Evans D. F., Proc. Roy. Soc. (London), A255, 55 (1960).
26. Ferguson J., J. Chem. Phys., 24, 1263 (1956).
27. Evans D. F., Proc. Chem. Soc., 1963, 378 (1963).
28. Labhart H., Helv. Chim. Acta, 44, 457 (1961).
29. Kosower E. M., J. Am. Chem. Soc., 80, 3253, 3261, 3267 (1958), см. также более поздние публикации этого автора.
30. Dimroth K., Reichardt C., Siermann T., Bohlmann F., Ann. Chem., 661, 1 (1963).
31. Lippert E., Z. Naturforsch., 10a, 541 (1955).
32. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 465 (1956).
33. Lippert E., Angew. Chem., 73, 695 (1961).
34. Kubota T., Yamakawa M., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 555 (1962).
35. Бакшиев Н. Г., Оптика и спектр., 13, 43 (1962).
36. Бакшиев Н. Г., Оптика и спектр., 13, 192 (1962).
37. Bilot L., Kawski A., Acta Phys. Polon., 22, 289 (1962).
38. Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch., 18a, 10 (1963).
39. Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch., 18a, 256 (1963).
40. Robertson W. W., King A. D., Weigang O. E., J. Chem. Phys., 35, 464 (1961).
41. Coggeshall N. D., Lang E. M., J. Am. Chem. Soc., 70, 3283 (1948).
42. Bayliss N. S., J. Chem. Phys., 18, 292 (1950).
43. Bayliss N. S., McRae E. G., J. Phys. Chem., 58, 1002 (1954).

Межмолекулярные силы

III-1. Межатомное отталкивание и адиабатическое приближение

К. Эрджинсой

1. Введение

Представление о силах взаимного отталкивания, которые возникают при сближении атомов, появилось довольно давно. Уже около ста лет назад было выяснено, что силы отталкивания должны зависеть определенным образом от расстояния и что представление об атомах и молекулах как об упругих сферах типа бильярдных шаров не позволяет объяснить некоторые экспериментальные факты, например вязкость воздуха. В 1866 г. Максвелл пришел к выводу, что молекулы газов нельзя рассматривать просто как упругие сферы определенного радиуса, а лучше их представлять как совокупности малых частиц, отталкивающихся друг от друга. При этом направление сил отталкивания всегда совпадает с прямой, соединяющей центры тяжести молекул, а их величина является некоторой функцией расстояния между ними. Однако Максвеллу не удалось найти математическое выражение для этой функции.

Цель настоящего раздела — дать обзор новейших достижений в изучении межатомных взаимодействий.

После изложения теоретических вопросов мы рассмотрим различные эксперименты, позволяющие получить информацию о межатомных потенциалах, а также обсудим расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями энергий взаимодействия в системе He—He.

2. Кинетическая и потенциальная составляющие энергии межатомного взаимодействия

В общем виде межатомный потенциал, описывающий отталкивание на малых и притяжение на больших расстояниях, может быть представлен выражением $V(r) = A/r^n - B/r^m$, где $n > m$. В работе Леннард-Джонса [1] было принято $n = 12$ и $m = 6$.

При этом если выбор значения $m = 6$ является в какой-то мере обоснованным (если иметь в виду лондоновские диполь-дипольные дисперсионные силы), то значение $n = 12$ взято совершенно произвольно. Борн и Майер [2], рассматривая эксперименты по измерению сжимаемости ионных кристаллов, предложили заменить степенную функцию A/r^n экспоненциальной $C \exp(-r/\rho)$. Было показано, что параметр ρ почти не меняется для большинства галогенидов щелочных металлов и составляет приблизительно $0,35 \text{ \AA}$. Позднее Блейк и Майер [3] подтвердили преимущества использования экспоненциального закона перед степенным. Они вычислили по методу Гайтлера — Лондона отталкивание между двумя атомами с заполненными оболочками (с восемью электронами) и установили, что во всем интервале межатомных расстояний от $1,8 \text{ \AA}$ до $3,1 \text{ \AA}$ экспоненциальная функция приводит к лучшему соответствию с экспериментом. Однако значение ρ , вычисленное этими авторами, оказалось несколько меньшим (на $0,2 \text{ \AA}$), чем это следовало из экспериментов по сжимаемости кристаллов галогенидов щелочных металлов. Блейк и Майер объяснили расхождение между теоретическим и экспериментальным значениями ρ большей «размытостью» волновых функций отрицательных ионов по сравнению с нейтральными атомами, в результате чего увеличивается радиус взаимодействия, т. е. значение ρ .

Отталкивание атомов, находящихся на очень небольшом расстоянии друг от друга, можно описать и посредством экранированного кулоновского потенциала. По Бору [4], экранирование экспоненциально зависит от расстояния между атомами. Потенциал взаимодействия имеет при этом вид $V(r) = (Z_1 Z_2 e^2 / r) \exp(-r/a)$, где $Z_1 e$ и $Z_2 e$ — заряды ядер взаимодействующих атомов. Параметр экранирования $a = a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ (где $a_0 = \hbar^2 / m e^2$ — боровский радиус) по смыслу аналогичен радиусу $a_0 / Z^{1/3}$ в модели атома, предложенной Томасом — Ферми¹.

Другой потенциал, включающий два члена, которые учитывают притяжение и отталкивание, предложил Морзе [6]. Потенциал Морзе имеет вид $V(r) = D \{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2$, где D , a , r_e — константы. При помощи потенциала Морзе учитывают ангармонические члены в колебаниях двухатомных молекул.

Интересно исследовать выражение энергии взаимодействия между атомами, рассматривая составляющие этой энергии².

¹ Более точное выражение потенциала в рамках статистической модели атома получил Фирсов [5а, б] вариационным методом. Вычисление потенциала на основе статистической модели атома недавно выполнили Таунсенд и Хаддлер [5в, г]. Абрамсон и др. [5д — з] обобщили метод Фирсова, учтя дираковские обменные поправки.

² Мы следуем здесь рассмотрению Слэтера [7].

Гельман [8] и Фейнман [9] доказали очень важную теорему, согласно которой все силы, действующие на атомные ядра в молекуле, можно рассматривать классически в соответствии с законом Кулона. Это означает, что если известна зарядовая плотность, соответствующая правильной (точной) волновой функции ψ , то действующие в молекуле силы можно представить следующим образом:

$$F = F_r - Z_\alpha \int \frac{R_\alpha}{R^3} \rho(x, y, z) dv, \quad (1)$$

где F_r — сила отталкивания ядер; R_α — координаты ядра α , имеющего заряд $Z_\alpha e$; $\rho(x, y, z) = \sum \psi^* \psi d\tau$ — зарядовая плотность, соответствующая волновой функции ψ .

Таким образом, если для каждой пары взаимодействующих атомов достаточно точно известна зарядовая плотность, то сила F является строго определенной, причем ее можно представить в виде градиента энергии взаимодействия E .

Полная энергия включает, кроме потенциальной, также кинетическую энергию электронов, т. е.

$$E = \bar{T} + \bar{V}, \quad (2)$$

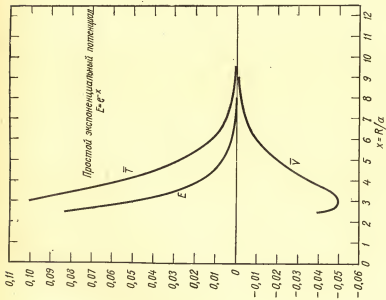
где \bar{T} — средняя кинетическая энергия электронов и \bar{V} — средняя потенциальная энергия электронов и ядер.

Применяя теорему вириала, запишем

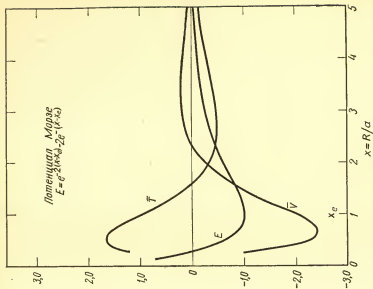
$$\bar{T} = -E - R \frac{dE}{dR}, \quad (3a)$$

$$\bar{V} = 2E + R \frac{dE}{dR}. \quad (3b)$$

На рис. 12 показано изменение \bar{T} и \bar{V} в зависимости от расстояния R между ядрами для экспоненциального потенциала Борна — Майера $E = e^{-x}$, где безразмерная переменная x равна R/a . Из приведенного рисунка видно, что резкое возрастание межатомного потенциала при сближении атомов обусловлено преимущественно кинетической энергией электронов. В рамках квантово-механических представлений такое возрастание кинетической энергии с уменьшением расстояния между атомами является следствием увеличения импульса электронов при локализации их в малой области. Быстрое возрастание потенциала Морзе (рис. 13) происходит при еще меньших межатомных расстояниях. Для рассмотрения совсем малых межатомных расстояний оба потенциала (Борна — Майера и Морзе) оказываются непригод-

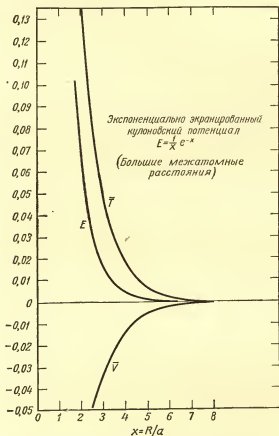


Р и с. 12. Потенциальная и кинетическая компоненты полной энергии E межатомного взаимодействия (экспоненциальный потенциал Борна — Майера). Значения энергий даны в безразмерных единицах в зависимости от безразмерного параметра $x = R/a$.



Р и с. 13. Потенциальная и кинетическая компоненты полной энергии межатомного взаимодействия (потенциал Морзе).

ными, так как кинетическая компонента полной энергии принимает отрицательное значение¹.

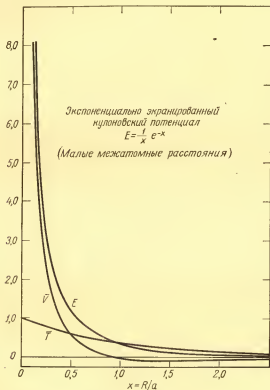


Р и с. 14. Потенциальная и кинетическая компоненты полной энергии межатомного взаимодействия (экспоненциально экранированный кулоновский потенциал в случае больших межатомных расстояний).

Если расстояние между атомами велико, реальной системе наилучшим образом отвечает экранированный кулоновский потен-

¹ В действительности на очень малых расстояниях возникают формальные трудности, связанные с так называемыми сингулярными потенциалами; способ рассмотрения последних потенциалов см., например, в книге: Де Альфаро и Редже, Потенциальное рассеяние, изд. «Мир», М., 1966.— Прим. ред.

циал, представленный на рис. 14. Изменение экранированного кулоновского потенциала при очень малых межатомных расстояниях показано на рис. 15. Если расстояние между атомами стремится к нулю, кинетическая энергия электронов стремится



Р и с. 15. Потенциальная и кинетическая компоненты полной энергии межатомного взаимодействия (экспоненциально экранированный кулоновский потенциал в случае малых межатомных расстояний).

к постоянной величине, а потенциальная (и, следовательно, полная) энергия обращается в бесконечность. Приведенный выше способ рассмотрения энергии взаимодействия в терминах составляющих ее кинетической и потенциальной компонент позволяет лучше понять смысл межатомного потенциала.

3. Приближение Борна — Оппенгеймера

При рассмотрении межатомных сил, основанном на теореме Гельмана — Фейнмана, предполагается, что движение электронов и ядер может быть разделено; в противном случае необходимо было бы решать уравнение Шрёдингера для гамильтониана, включающего координаты и импульсы всех частиц системы, а эта задача неразрешима. Однако вследствие того, что масса ядер намного больше массы электронов, движение электронов и ядер действительно можно разделить. Впервые разделение электронного и ядерного движений было проведено в классической работе Борна — Оппенгеймера [10].

Борн и Оппенгеймер показали, что электронные термы молекулярных спектров содержат компоненты, по порядку величины различающиеся между собой; эти компоненты можно расположить в ряд соответственно увеличению параметра $\kappa = (m/M)^{1/4}$, где m — масса электрона, M — средняя масса ядер. Наиболее подробно были изучены двухатомные молекулы. Весьма существенно, что, согласно Борну и Оппенгеймеру, разделение электронного и ядерного движений возможно с точностью до κ^2 для волновых функций и до порядка κ^4 для энергий. При этом, когда молекула стабильна, члены первого порядка по κ пропадают. При столкновении молекул указанное положение не имеет места. Это является весьма важным обстоятельством, заслуживающим отдельного рассмотрения.

В нулевом приближении Борна — Оппенгеймера полагают, что ядра закреплены (приближение бесконечно тяжелых ядер). Оператор Гамильтона, собственные значения энергии и собственные функции можно разложить в ряд по малым изменениям $\kappa \xi_i$ относительных координат ξ_i ядер. Разложение в ряд гамильтониана имеет вид

$$H_0^{(0)} = H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}, \xi \right), \quad (4a)$$

$$H_0^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial H_0}{\partial \xi_i}, \quad (4б)$$

$$H_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \frac{\partial^2 H_0}{\partial \xi_i \partial \xi_j}, \quad (4в)$$

⋮

где x — совокупность координат всех электронов и

$$\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial}{\partial \xi}.$$

Аналогично для собственных функций и энергий можно записать разложения

$$\psi = \psi^{(0)} + \kappa \psi^{(1)} + \kappa^2 \psi^{(2)} + \dots, \quad (5)$$

$$W = W^{(0)} + \kappa W^{(1)} + \kappa^2 W^{(2)} + \dots \quad (6)$$

На основании выражений (4) — (6) мы получаем последовательную совокупность приближенных уравнений Шрёдингера. Первое уравнение из этой совокупности

$$(H_0^{(0)} - W^{(0)}) \psi^{(0)} = 0 \quad (7)$$

является уравнением Шрёдингера при фиксированных ядрах. Соответствующие собственные значения

$$V_n^{(0)} = V_n(\xi) \quad (8)$$

зависят, как известно, только от относительных координат ξ ядер. Они играют роль потенциальной энергии ядерного движения¹. Таким образом, полное решение можно записать в виде

$$\psi_n^{(0)} = \chi_n^{(0)}(X) \varphi_n^{(0)}(x, X), \quad (9)$$

где $\chi_n^{(0)}$ — некоторая функция координат ядер, обозначаемых через X .

Второе из совокупности приближенных уравнений

$$(H_0^{(0)} - W_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (W_n^{(1)} - H_0^{(1)}) \psi_n^{(0)} \quad (10)$$

является линейным неоднородным уравнением. Оно имеет решение только в том случае, если его правая часть ортогональна $\psi_n^{(0)}$. Принимая во внимание выражение (9), запишем требование ортогональности в виде

$$\{(H_0^{(1)})_{nn} - W_n^{(1)}\} \chi_n^{(0)}(X) = 0, \quad (11)$$

где $(H_0^{(1)})_{nn}$ — диагональный матричный элемент оператора $H_0^{(1)}$, являющийся линейной однородной функцией относительных координат ξ . Отсюда следует, что если функция $\chi_n^{(0)}(X)$ не равна нулю, то

$$W_n^{(1)} = 0, \quad (H_0^{(1)})_{nn} = 0, \quad (12)$$

или

$$(H^{(1)})_{nn} = V_n^{(1)} = \sum_i \xi_i \frac{\partial V_n}{\partial \xi_i} = 0. \quad (13)$$

¹ Как было отмечено Слэтером [7], между приближением Борна — Оппенгеймера и теоремой Гельмана — Фейнмана имеется следующая связь. В приближении Борна — Оппенгеймера уравнение Шрёдингера решается только для электронов при фиксированных положениях ядер, причем энергия $V_n(\xi)$ является потенциалом, в поле которого движутся ядра. Согласно же теореме Гельмана — Фейнмана, электростатический подход (в предположении, что известно правильное распределение электронов) используется для того, чтобы найти силу, действующую на ядра, и построить функцию $V_n(\xi)$, градиент которой, взятый со знаком минус, равен этой силе.

Требование $\partial V_n / \partial \xi_i = 0$ является центральным в приближении Борна — Оппенгеймера. Оно означает, что относительные координаты ξ_i не произвольны, а должны соответствовать экстремальному значению энергии $V_n(\xi)$, т. е. устойчивому равновесному положению ядер.

Мы не будем больше следовать рассуждениям Борна и Оппенгеймера. Отметим лишь, что уравнения Шрёдингера второго и третьего порядков из совокупности приближенных уравнений учитывают колебания ядер, а уравнения четвертого и более высоких порядков учитывают вращения, а также взаимодействие колебаний и вращений ядер.

Метод разложения по степеням малого параметра $(m/M)^{1/4}$ оказался очень полезным при анализе разделения электронного и ядерного движений. Применение этого метода позволило также понять, что усредненную электронную энергию для любого данного состояния молекулы можно использовать в качестве потенциальной энергии ядерного движения.

В более поздних работах Борн [11a] (см. также книгу [11б]) дал новое обоснование адиабатического приближения. Необходимость нового обоснования адиабатического приближения вызывалась тем, что молекулярные колебательные спектры оказалось возможным правильно интерпретировать на основе принципа адиабатичности даже тогда, когда амплитуды колебаний вокруг равновесной конфигурации молекулы достаточно велики.

В новом методе рассмотрения адиабатического приближения предполагается, что уравнение Шрёдингера для электронов при фиксированных ядрах решено. Иными словами, предполагаются известными собственные волновые функции $\Phi_n(x, X)$ и собственные значения энергии $E_n(X)$ (соответствующие данной конфигурации ядер X) уравнения Шрёдингера

$$[H_0 - E_n(X)] \Phi_n(x, X) = 0. \quad (14)$$

Тогда для того, чтобы решить уравнение

$$(H - E) \psi(x, X) = 0, \quad (15)$$

представим $\psi(x, X)$ в виде ряда

$$\psi(x, X) = \sum_n \psi_n(X) \Phi_n(x, X), \quad (16)$$

где $\psi_n(X)$ и $\Phi_n(x, X)$ — волновая функция ядер и электронная волновая функция соответственно в состоянии n для данной конфигурации ядер X . После подстановки $\psi(x, X)$ в уравнение (15), умножения его левой части на $\Phi_n^*(x, X)$ и интегрирования по

всем электронным координатам получим

$$\left[-\sum \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) - E \right] \psi_n(X) + \sum_{n'} C_{nn'}(X, P) \psi_{n'}(X) = 0, \quad (17)$$

где

$$C_{nn'} = \sum_k \frac{1}{M_k} (A_{nn'}^{(k)} P_k + B_{nn'}^{(k)}), \quad (18)$$

$$A_{nn'}^{(k)}(X) = \int \Phi_n^*(x, X) P_k \Phi_{n'}(x, X) dx, \quad (19)$$

$$B_{nn'}^{(k)}(X) = 1/2 \int \Phi_n^*(x, X) P_k^2 \Phi_{n'}(x, X) dx. \quad (20)$$

Определяемые формулами (19) и (20) выражения для $A_{nn'}^{(k)}(X)$ и $B_{nn'}^{(k)}(X)$ являются матрицами. Борн рассмотрел диагональные элементы этих матриц. В стационарных состояниях волновые функции $\Phi_n(x, X)$ действительны и

$$A_{nn}^{(k)}(X) = -\frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial X_k} \int \Phi_n^2(x, X) dx = 0. \quad (21)$$

Поэтому диагональные матричные элементы C_{nn} не зависят от оператора импульса P и являются только функциями координат X .

Уравнение (17) удобно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} & \left[-\sum \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) + U_n(X) - E \right] \psi_n(X) + \\ & + \sum_{n'}' C_{nn'}(X, P) \psi_{n'}(X) = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Знак штрих у суммы означает, что члены с $n = n'$ должны быть опущены.

Таким образом, когда коэффициенты $C_{nn'}$ малы, роль потенциальной энергии ядер играет величина

$$U_n(X) = E_n(X) + \sum_k \frac{1}{M_k} B_{nn}^{(k)}, \quad (23)$$

и уравнение для движения ядер принимает вид

$$\left[-\sum \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} \right) + U_n(X) - E \right] \psi_n(X) = 0. \quad (24)$$

Преимущество нового подхода Борна при обосновании адиабатического приближения по сравнению с прежним подходом Борна — Оппенгеймера состоит в том, что в этом случае не требуется делать предположение о малости амплитуд колебаний ядер около положения равновесия. Тем не менее многие вопросы, касающиеся

проблемы взаимодействия электронного и ядерного движений, остаются неясными. К их числу относятся следующие:

1. Насколько правильно приближение Борна — Оппенгеймера при разделении электронного и ядерного движений?
2. При каких условиях величины $C_{nn}^{(k)}$ малы?
3. Как вычислить $C_{nn} = \sum (1/M_k) B_{nn}^{(k)}$ и можно ли это сделать каким-то единственным способом?

В отличие от первоначально предложенного обоснования приближения Борна — Оппенгеймера, когда при помощи разложения по малому параметру $(m/M)^{1/4}$ можно оценить порядок всех членов, в новом варианте точность разделения электронного и ядерного движений неизвестна. Новый метод рассмотрения не всегда позволяет выяснить, в каких случаях сумма $\sum_n' C_{nn}(X, P) \psi_n(X)$ мала. Для некоторых простых молекул (H_2 , H_2^+) проводились вычисления коэффициентов C_{nn} [12а, б]. При этом было показано, что C_{nn} определяются неоднозначно, поскольку в относительных координатах возможно несколько вариантов разделения электронного и ядерных движений.

Приближение Борна — Оппенгеймера объясняет, почему можно применять принцип Франка — Кондона, согласно которому электронные переходы происходят так, как если бы ядра были неподвижны, и позволяет интерпретировать многие молекулярные спектры.

В некоторых случаях, однако, разделение электронного и ядерного движений провести нельзя. Примерами, когда приближение Борна — Оппенгеймера неприменимо, являются:

- 1) процессы преддиссоциации и самоионизации, представляющие собой неадиабатические переходы между состояниями;
- 2) Λ -удвоение, которое возникает из-за взаимодействия между вращением ядер и полным угловым моментом и приводит к расщеплению дважды вырожденного по Λ уровня.

Значительные трудности, естественно, возникают при рассмотрении псевдопересекающихся потенциальных кривых, когда энергии электронов, принадлежащих различным состояниям, почти одинаковы. В области псевдопересечения нельзя точно определить энергию электронных термов. Такие области мы рассмотрим в следующих разделах.

4. Критерий адиабатичности в динамических задачах

Рассмотрим столкновение двух атомов. Можно использовать простое неравенство для установления критерия адиабатичности этой системы (адиабатичности в смысле неизменности электронного состояния при рассеянии). С этой целью сравним время взаимо-

действия $\tau = a/v$ (где a — расстояние, сравнимое с атомными размерами и характеризующее область взаимодействия, v — относительная скорость сталкивающихся частиц) с временем $\tau_0 = \hbar/\Delta E$ флуктуаций внутренней энергии сложной системы. Критерий адиабатичности основан на том, что при $\tau \gg \tau_0$ внутренняя энергия не изменяется, поскольку энергия флуктуирует большое число раз между начальным и конечным состояниями. Так как атомы расходятся медленно, то вся система остается в первоначальном состоянии. Критерий адиабатичности накладывает, следовательно, ограничение на скорость сталкивающихся частиц. Это ограничение определяется неравенством

$$v \ll \frac{a\Delta E}{\hbar}. \quad (25)$$

В таком виде критерий адиабатичности был впервые предложен Зинером [13] в очень подробной статье, посвященной неупругим столкновениям при малых скоростях. В этой работе изменение внутренней энергии при столкновениях рассматривалось по аналогии с классической задачей взаимодействия двух линейных осцилляторов переменной частоты, движущихся навстречу друг другу. Зинер вывел приближенную формулу для вероятности перехода системы из состояния m в состояние n

$$P_{mn} \cong \left[\frac{W_{mn}}{\hbar} \tau (1 - \beta^{1/2}) e^{-\beta} \right]^2, \quad (26)$$

где

$$\beta = \tau/\tau_0, \quad \tau_0 = \hbar/|E_m - E_n|.$$

Величина

$$W_{mn} = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} V_{mn}(t) dt \quad (27)$$

— усредненная по времени энергия взаимодействия.

Из формулы (26) видно, что вероятность перехода равна нулю при $\beta \gg 1$ (условие адиабатичности) и при $\beta \ll 1$ (когда время взаимодействия очень мало).

Независимо от Зинера такой же критерий был предложен Лондоном [14] в статье, посвященной теории неадиабатических химических процессов. Здесь следует подчеркнуть, что, когда происходят переходы между двумя уровнями, ничего определенного об энергии системы сказать нельзя.

Скорость сталкивающихся частиц не является достаточным критерием адиабатичности. На это обстоятельство указал Вигнер [15], отметив, что «электроны в своем движении следуют за ядрами, если движение ядер не является слишком быстрым и если электронная волновая функция существенно не изменяется при

малых смещениях ядер. Первое из этих условий выполняется практически всегда. Поэтому во всех случаях, когда происходят неадиабатические реакции, неадиабатичность обусловлена быстрым изменением электронной волновой функции в области пересечения уровней энергии.

5. Неадиабатические переходы

Представление электронных переходов как переходов только между почти пересекающимися энергетическими уровнями (или, как часто говорят, между «псевдопересекающимися» уровнями) возможно лишь для двухатомных молекул, для которых справедливо правило Неймана и Вигнера [16] о непересечении термов.

Теорию вероятности переходов между такими псевдопересекающимися уровнями разработали Ландау [17], Зинер [18] и Штюкельберг [19]. Однако полностью разработанной теории переходов при атомных столкновениях еще не существует. Кроме того, некоторые авторы отмечали, что основные предположения теории Ландау — Зинера — Штюкельберга имеют частный характер и не применимы в теории столкновений атомов, особенно если один из них находился до столкновения не в s -состоянии. В связи с этим особенно существенны критические замечания Бейтса¹. Как указывает Бейтс, вследствие вращения полярной оси, соединяющей сталкивающиеся атомы, возникает взаимодействие между состояниями, отличающимися только магнитным квантовым числом. Поэтому становятся возможными переходы не только в узкой области межатомных расстояний, отвечающих псевдопересечению, но и в значительно большей области межатомных расстояний. Главным образом из-за этого взаимодействия метод возмущенных стационарных состояний [21а, б] для описания неупругих столкновений становится неприменим.

Поскольку квантовомеханические приближения неадиабатических переходов довольно сложны, некоторые авторы сформулировали феноменологические модели, основанные главным образом на статистической теории атома. Дело в том, что при квазиупругих столкновениях небольшая часть кинетической энергии относительного движения превращается во внутреннюю (электронную) энергию. Оценки этой энергии в рамках статистических моделей [22—24] оказываются более полезными, чем проведенные до сих пор квантовомеханические вычисления. В этих моделях постулируется, что в процессе возбуждения при столкновении участвует несколько электронов и что в результате безызлучательных переходов система оказывается в возбужденном или ионизованном состоянии после того, как компоненты расходятся.

¹ См. также обзор, приведенный в книге [20].

6. Межатомные потенциалы и измеряемые величины

Транспортные свойства газов

Согласно молекулярной теории неоднородных газов [25], в поле низкой частоты подвижность ионов с массой M_1 в газе, состоящем из частиц с массой M_2 , определяется выражением

$$K = eD/kT. \quad (28)$$

Коэффициент диффузии D связан с полным поперечным сечением процесса диффузии Q_d следующим образом:

$$D = \frac{3\pi^{1/2}}{16(n_1 + n_2)} \left(\frac{2kT}{\mu} \right)^{1/2} \frac{1 + \varepsilon_0}{P}, \quad (29)$$

где

$$P = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} x^2 Q_d(x) \exp(-x) dx;$$

n_1, n_2 — плотности числа частиц; μ — приведенная масса, равная $M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$; ε_0 — малый поправочный множитель;

$$x = E/kT;$$

$$Q_d = 2\pi \int_0^{\pi} I(\theta) \sin \theta (1 - \cos \theta);$$

$I(\theta)$ — дифференциальное поперечное сечение рассеяния на угол θ . Потенциал взаимодействия $V(R)$ между ионами, находящимися на расстоянии R , неявно входит в выражение для полного поперечного сечения Q_d , если Q_d выразить в другом виде:

$$Q_d = 4\pi \int_0^{\infty} \cos^2 \alpha p dp, \quad (30)$$

где p — прицельный параметр,

$$\alpha = \int_{R_0}^{\infty} \frac{dR}{R\Phi(R)}, \quad (31)$$

$$\Phi(R) = \left(\frac{R^2}{p^2} - 1 - \frac{R^2}{p^2} \cdot \frac{V(R)}{E} \right)^{1/2}, \quad (32)$$

R_0 — минимальное расстояние, на которое сближаются ионы при столкновении ($p = 0$).

Для низких температур можно воспользоваться квантово-механической теорией рассеяния. В этом случае

$$Q_d = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\eta_l - \eta_{l+1}), \quad (33)$$

где $k = \mu v / \hbar$ — волновое число относительного движения и η_l — фазовый сдвиг l -й парциальной волны.

Месси и Мор [26] показали, что если значения l велики (при малых углах столкновения между частицами), то

$$\eta_l = -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{R_0'}^{\infty} \frac{V(R) dR}{\left[k^2 - \frac{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2}{R^2} \right]^{1/2}}. \quad (34)$$

Для некоторых конкретных потенциалов $V(R)$ [например, для потенциалов вида $V(R) = CR^{-n}$ или $V(R) = C \exp(-\xi R)$] фазовый сдвиг удастся выразить через функции Бесселя.

Сравнение экспериментальных значений подвижностей с теоретическими показывает [27], что многие межатомные потенциалы можно приближенно представить выражением

$$V(R) = Ae^{-\xi R} + \frac{B}{R^4} + \frac{C}{R^6}. \quad (35)$$

Если газ состоит из молекул, не обладающих сферической симметрией, то изложенную выше теорию все же можно использовать как первое приближение, заменив зависящее от углов взаимодействие сферически симметричным потенциалом, усредненным по всем молекулярным ориентациям (см. работу [28]).

Уравнение состояния и вириальные коэффициенты

Уравнение состояния газа можно представить в форме разложения по степеням $1/V$ следующим образом:

$$pV = A + B/V + C/V^2 + \dots \quad (36)$$

Первый вириальный коэффициент в разложении (36) $A = nkT$ (n — число атомов) отвечает отсутствию взаимодействия между молекулами. Второй вириальный коэффициент

$$B = 2\pi kT \int R^2 (1 - e^{-U/kT}) dR, \quad (37)$$

содержащий потенциал взаимодействия U , учитывает бинарные столкновения. В третьем и следующих вириальных коэффициентах учитываются взаимодействия молекул по три, по четыре и т. д.

Было установлено, что для небольших давлений уравнение состояния почти не зависит от характера сил отталкивания между атомами или молекулами. Например, второй вириальный коэффициент системы, состоящей из молекул метана, одинаково хорошо можно представить с помощью двух функций Морзе, показатели экспонент которых отличаются в два раза. Изучение уравнения состояния в области больших давлений и высоких температур

позволило бы получить информацию о форме потенциала (мы имеем в виду такие давления и температуры, которые возникают при детонации); однако для этой области температур и давлений мы не располагаем достаточными количественными данными.

Уравнение состояния для твердого вещества

То, что говорилось выше об уравнении состояния, применимо также и к твердым телам, причем для получения параметров потенциала взаимодействия используют экспериментально определяемые величины, такие, как межатомные расстояния (из опытов по дифракции рентгеновских лучей) и упругие константы [29].

В последние годы получил применение новый метод исследования уравнения состояния и энергии сцепления твердых тел. Этот метод основан на использовании взрывной ударной волны и позволяет создать исключительно высокие динамические давления (порядка 10^6 ат). Метод ударной волны использовался в экспериментах, проводимых в США [30а—в] и в Советском Союзе [31а—д]. В других экспериментах по физике твердого тела, развиваемых также в последние годы, получают информацию о межатомных потенциалах, исследуя пороги смещений атомов (при радиационных повреждениях) и степень проникновения тяжелых ионов в кристаллическую решетку.

Экспериментальное изучение рассеяния атомов

Эксперименты по изучению упругого рассеяния атомов в газовой фазе имеют некоторые преимущества по сравнению с экспериментами по изучению макроскопических свойств веществ, таких, как вязкость или сжимаемость, поскольку анализ результатов при рассеянии не связан с применением молекулярной теории или теории твердого состояния. Кроме того, небольшие межатомные расстояния можно эффективно исследовать, изучая соударения атомов с быстрыми ионами. В противном случае необходимы высокая температура и давление.

Очень малые межатомные расстояния. Работа Лейна и Эверхарта [32] является исключительно хорошим примером того, как анализ экспериментов по рассеянию при высоких энергиях позволяет получить информацию о межатомном потенциале при очень малых (менее $0,1 \text{ \AA}$) расстояниях между частицами.

Дифференциальное поперечное сечение рассеяния $I(\theta)$ (в системе координат центра инерции) и прицельный параметр p связаны соотношением

$$I(\theta) = 2\pi p(\theta) \cdot \left| \frac{dp}{d\theta} \right| \cdot d\theta. \quad (38)$$

С другой стороны, между Θ и p имеется следующее классическое соотношение:

$$\Theta = \pi - 2 \int_{R_p}^{\infty} \frac{(p/R) dR}{\left[\left(1 - \frac{V(R)}{E} \right) R^2 - p^2 \right]^{1/2}}, \quad (39)$$

где E — кинетическая энергия сталкивающихся частиц; R — межатомное расстояние; R_p — минимальное расстояние между сталкивающимися частицами с прицельным параметром p , определяемым корнем уравнения

$$1 - \frac{p^2}{R_p^2} - \frac{V(R_p)}{E} = 0.$$

Фирсов [33] разработал метод нахождения рассеивающего потенциала $V(R)$ по наблюдаемой зависимости Θ от p . Экспериментальные результаты получают в форме зависимости поперечного сечения рассеяния $\sigma(\theta)$ (θ — угол рассеяния в лабораторной системе координат) от энергии иона. Лейн и Эверхарт использовали метод Фирсова и проанализировали экспериментальные результаты Фулса с сотр. [34, 35], полученные при изучении столкновений ионов с атомами в системах $\text{Ar}^+ - \text{Ar}$, $\text{Ne}^+ - \text{Ar}$, $\text{N}^+ - \text{Ne}$, $\text{Ne}^+ - \text{Ar}$, $\text{Ne}^+ - \text{Ne}$, $\text{He}^+ - \text{He}$ при энергиях столкновения 25–100 кэв. Они нашли, что взаимодействие между сталкивающимися частицами можно с точностью до 10% описать томас-фермиевским экранированным потенциалом вида

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \chi(x), \quad (40)$$

где χ — функция, характеризующая экранирование, а переменная x равна

$$x = (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3} \frac{R}{0,8853 a_0}. \quad (41)$$

Экранированный кулоновский потенциал (с экспоненциальной зависимостью от расстояния), предложенный Бором [4], оказался мало пригодным для объяснения этих экспериментов. Построенные рассмотренным методом кривые $V(R)$ содержали разрывы, что, по-видимому, связано с неучтенными неадиабатическими эффектами и неупругим характером рассеяния частиц с высокой энергией.

Небольшие межатомные расстояния. Работа Амдура с сотр. [36а] посвящена изучению рассеяния частиц с энергией от нескольких десятков электронвольт до 5 кэв (см. также книгу [36б]). В этой работе измеряли полное поперечное сечение рассеяния

$$Q(\theta_0) = 2\pi \int_{\theta_0}^{\pi} I(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (42)$$

где θ_0 — минимальный угол рассеяния, зависящий от размеров детектора. Наиболее детально было изучено рассеяние в системе He — He, причем межатомные расстояния изменялись от a_0 до $3a_0$. Система He — He представляет особенный интерес, так как для нее можно достаточно точно провести вычисления с использованием приближенных волновых функций¹. На рис. 16 проведено сравнение между экспериментально измеренным и теоретически вычисленным потенциалом взаимодействия для системы

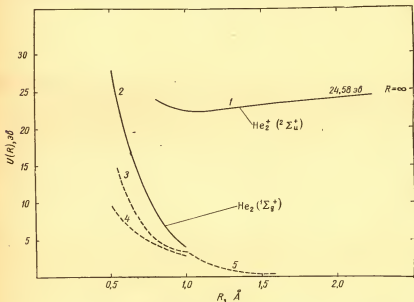


Рис. 16. Теоретически рассчитанные и экспериментальные значения потенциала взаимодействия для системы He — He.

Приведенные кривые взяты из следующих литературных источников: 1 — из работы [38]; 2 — [37]; 3 — [42]; 4 — [43]; 5 — [44].

Верхняя кривая, вычисленная Риганом и др. [38], относится к системе $\text{He}^+ - \text{He}$; она соответствует $^2\Sigma_u^+$ -состоянию молекул He_2^+ .

Видно, что межатомные силы (наклон кривой) изменяются наиболее резко в случае, когда нарушается заполненная оболочка.

Сплошная кривая — потенциал, вычисленный из орбитальных волновых функций; пунктирная кривая — эффективный потенциал, определенный на экспериментов по рассеянию.

He — He [38]. Из рисунка видно, что теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными при межатомных расстояниях, больших 1 Å. При таких межатомных расстояниях

¹ Самые последние и, вероятно, наиболее точные вычисления были проведены Филлипсом [37].

потенциал взаимодействия достаточно точно представляется эмпирическим выражением

$$V(R) = \frac{3,47}{R^{5,93}} \text{ (эв)}.$$

Измерения теплопроводности гелия при высоких температурах (1200—2100° К) свидетельствуют об экспоненциальном характере зависимости потенциала от R [39]

$$V(R) = 229 \exp(-4,25R).$$

При межатомных расстояниях, меньших 1 \AA , наблюдается заметное расхождение теории с экспериментом. Разность теоретических и экспериментальных значений потенциала для $R=0,5 \text{ \AA}$ составляет примерно 10 эв. В работе [40] расхождение теории с экспериментом меньше, чем в работах, выполненных в 1949 и 1950-х годах. Тем не менее многие авторы считают, что расхождение еще достаточно велико и не может быть объяснено экспериментальными ошибками или неточностью вычислений. Например, Филлипсон [37] провел вычисления методом молекулярных орбиталей в одноконфигурационном приближении, а затем уточнил их, приняв во внимание корреляционные эффекты при учете суперпозиции 64 конфигураций.

Были высказаны предположения, что расхождение теории и эксперимента обусловлено неадиабатичностью столкновений на малых межатомных расстояниях. Торсон [41a] (а также Берри с сотр. [41б]) предпринял первую попытку точных вычислений возможных эффектов неадиабатичности. По Торсону, потеря адиабатичности наиболее вероятна в таких экспериментах, когда происходят столкновения частиц, которые обладают большим моментом количества движения (так называемые *скользящие* столкновения), возникающим из-за быстрого вращения частиц вокруг оси, соединяющей ядра.

Напомним также о критических замечаниях Бейтса, которые мы приводили в связи с изложением представлений Ландау — Зинера — Штюкельберга при обсуждении теории неадиабатических переходов (см. разд. 5). Хотя точные вычисления отсутствуют, было показано, что взаимодействие между состояниями s и p (или p -подобными) при столкновении может привести к снятию вырождения состояний p вследствие быстрого вращения вокруг межъядерной оси. Главная предпосылка Торсона, по-видимому, особенно полезна при анализе экспериментов Амдура с соавторами, так как в этих экспериментах определяют в основном слегка отклоненную часть падающего потока, т. е. часть, которая отклонилась на угол порядка 10^{-2} рад и не попала в детектор.

Орбитальный квантовое число l при таком столкновении трудно оценить, приравнявая значения моментов, полученные

классически (Mub , где u — относительная скорость, M — приведенная масса, b — прицельный параметр) и квантовомеханически ($J = \sqrt{l(l+1)}\hbar$). При энергии столкновения 2 кэВ l составляет примерно 10^3 . Торсон считает, что каждой парциальной волне (т. е. каждому l) должен отвечать один-единственный потенциал взаимодействия. Поэтому измеренное поперечное сечение рассеяния является величиной, усредненной по всем эффективным потенциалам.

Однако вычисления Торсона не привели к ясному результату. Прежде всего он пытался доказать, что поверхность энергии $\epsilon(0; P; R)$ в основном состоянии, характеризуемом P -й парциальной волной и межатомным расстоянием R , расположена ниже адиабатической поверхности $\epsilon^{(0)}(\Sigma_g^+; R)$. Но доказательства, которые приводит Торсон, вызывают сомнения. Дело в том, что Торсон оценивает энергетический сдвиг по теории возмущений с точностью до второго порядка, в то время как он сам показал, что ряд теории возмущений не сходится. Имеются также практические трудности, связанные с тем, что энергии возбужденных состояний точно неизвестны. Наиболее низкое из адиабатических значений энергии равно $4,75 \text{ эВ}$ при $R = 2a_0$; оно слишком мало для объяснения наблюдаемой разности, а значение, равное $1,48 \text{ эВ}$ при $R = 2a_0$, слишком велико. Наиболее низкое значение, полученное при помощи вариационной процедуры, равно $2,5 \text{ эВ}$ при $R = a_0$ и является слишком малой величиной. Совершенно ясно, что необходим новый эффективный метод для теоретического рассмотрения проблемы неадиабатичности. С другой стороны, необходимы и дополнительные экспериментальные работы, прежде чем можно будет окончательно считать, что расхождение определено обусловлено неадиабатичностью.

Предполагаемые эксперименты [40] по изучению рассеяния в системе $\text{He}^3 - \text{He}$, возможно, покажут, обусловлено ли различие теории и эксперимента неадиабатичностью из-за движения ядер. Кроме того, измерения дифференциального поперечного сечения рассеяния (а не полного поперечного сечения) позволят более точно определить вид межатомного потенциала.

7. Выводы

1. Взаимодействие между атомами и молекулами на расстоянии, меньшем, чем характерные атомные размеры, носит в основном характер отталкивания. При анализе полной энергии взаимодействия в терминах составляющих ее кинетической и потенциальной компонент было показано, что силы отталкивания могут возникать из-за увеличения средней кинетической энергии электро-

нов. Этим методом были проанализированы различные стандартные виды потенциальной энергии.

2. Определение межатомных потенциалов очень сильно зависит от возможности разделения электронного и ядерного движений. Рассмотрены первоначальный вариант обоснования адиабатического приближения Борна — Оппенгеймера и его модификация, предложенная позднее Борном, которая позволяет провести разделение электронного и ядерного движений.

3. Проведено обсуждение простого критерия неадиабатичности и моделей неадиабатических переходов. Выделены существующие трудности в количественной оценке наблюдаемых довольно больших значений поперечных сечений процессов ионизации и возбуждения.

4. Рассмотрена взаимосвязь межатомных потенциалов с различными измеряемыми величинами (в газообразной и твердой фазах). Подробная информация о потенциале взаимодействия получена из предназначенных только для этой цели экспериментов.

5. Расхождение между вычисленными и экспериментально измеренными потенциалами в случае относительно простой и доступной для теоретического изучения системы $\text{He} - \text{He}$ объяснено возможными неадиабатическими эффектами. В настоящее время нельзя сделать однозначные выводы из имеющихся теоретических вычислений. Только новые прецизионные эксперименты могут дать ценную информацию о пределах применимости адиабатического описания при квазиупругих столкновениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A., **106**, 441, 463, 709 (1924).
2. Born M., Mayer J. E., Z. Physik, **75**, 1 (1932).
3. Bleick W. E., Mayer J. E., J. Chem. Phys., **2**, 252 (1934).
4. Bohr N., Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Math. fys. Medd., **18**, № 8 (1948).
- 5а. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, **32**, 1464 (1957).
- 5б. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, **34**, 447 (1958).
- 5в. Townsend J. R., Handler G. S., J. Chem. Phys., **36**, 3325 (1962).
- 5г. Townsend J. R., Handler G. S., J. Chem. Phys., **38**, 2499 (1963).
- 5д. Abrahamson A. A., Hatcher R. D., Vineyard G. H., Phys. Rev., **121**, 159 (1961).
- 5е. Abrahamson A. A., Phys. Rev., **123**, 538 (1961).
- 5ж. Abrahamson A. A., Phys. Rev., **130**, 693 (1963).
- 5з. Abrahamson A. A., Phys. Rev., **133**, A990 (1964).
6. Morse P. M., Phys. Rev., **34**, 57 (1929).
7. Слэтер Дж., Электронная структура молекул, изд. «Мир», М., 1965.
8. Гельман Г. Г., Квантовая химия, ОНТИ, 1937.

9. Feynman R. P., Phys. Rev., 56, 340 (1939).
10. Born M., Oppenheimer J. R., Ann. Physik, 84, 457 (1927).
- 11a. Born M., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen I Math. Phys. Kl., 1951, p. 1.
- 11b. Борн М., Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
- 12a. Wu T. Y., Bhatia A. B., J. Chem. Phys., 24, 48 (1956).
- 12b. Jepsen D. W., Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., 32, 1323 (1960).
13. Zener C., Phys. Rev., 38, 277 (1931).
14. London F., Z. Physik, 74, 143 (1932).
15. Wigner E. P., Trans. Faraday Soc., 34, 29 (1938).
16. Neumann J. von, Wigner E. P., Z. Phys., 30, 467 (1927).
17. Ландау Л., Physik. Z. USSR, 1, 426 (1932).
18. Zener C., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 137, 696 (1932).
19. Stückelberg E. C. G., Helv. Phys. Acta, 5, 22 (1932).
20. Бейтс Д., Атомные и молекулярные процессы, ИЛ, М., 1964.
- 21a. Мотт Н., Мессин Г., Теория атомных столкновений, ИЛ, М., 1951.
- 21b. Bates D. R., Massey H. S. W., Stewart A. L., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 216, 437 (1953).
22. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, 36, 1517 (1959).
23. Russek A., Thomas T., Phys. Rev., 109, 2015 (1958).
24. Russek A., Phys. Rev., 132, 246 (1963).
25. Chapman S., Cowling T. G., The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1961; имеется русский перевод первого издания: Чепмен С., Каулинг Т., Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, М., 1960.
26. Massey H. S. W., Mohr C. B. O., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 144, 188 (1934).
27. Dalgarno A., McDowell M. R. C., Williams A., Phil. Trans. Roy. Soc. (London), Ser. A, 250, 911 (1958).
28. Sinanoglu O., J. Chem. Phys., 30, 850 (1959).
29. Fürth R., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 183, 87 (1944).
- 30a. Walsh J. M., Rice M. H., McQueen R. G., Yarger F. L., Phys. Rev., 108, 196 (1957).
- 30b. Benedek G. B., Phys. Rev., 117, 467 (1959).
- 30v. Rice M. H., McQueen R. G., Walsh J. M., in «Solid State Physics» (F. Seitz and D. Turnbull, Eds.), Vol. 1, Academic Press, New York, 1958, p. 6.
- 31a. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Леденев В. Н., Жучихин В. И., Бражник М. И., ЖЭТФ, 34, 874 (1958).
- 31b. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б., Баканова А. А., Трунин Р. Ф., ЖЭТФ, 38, 191 (1960).
- 31v. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф., ЖЭТФ, 48, 91 (1962).
- 31r. Крупников К. К., Бражник М. И., Крупникова В. П., ЖЭТФ, 42, 675 (1962).
- 31d. Крупников К. К., Баканова А. А., Бражник М. И., Трунин Р. Ф., ЖЭТФ, 44, 120 (1963).
32. Lane H. N., Everhart E., Phys. Rev., 120, 2064 (1960).
33. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, 24, 279 (1953).
34. Fuls E. N., Jones P. R., Ziemba F. P., Everhart E., Phys. Rev., 107, 704 (1957).
35. Fuls E. N., Jones P. R., Ziemba F. P., Moses H. A., Everhart E., Phys. Rev., 113, 182 (1959).
- 36a. Amdur I., Jordan J. A., in «Advances in Chemical Physics» (I. Prigogine, Ed.), Wiley (Interscience), New York.

- 365. Mason E. A., Vanderslice J. T., Atomic and Molecular Processes (D.R. Bates, Ed.), Academic Press, New York, 1962, p. 663.
- 37. Phillipson P. E., Phys. Rev., 125, 1981 (1962).
- 38. Reagan P. N., Browne J. C., Matsen F. A., Phys. Rev., 132, 304 (1963).
- 39. Blais N. C., Mann J. B., J. Chem. Phys., 32, 1459 (1960).
- 40. Amdur I., Jordan J. E., Bertrand R. R., in Proc. 3rd Internatl. Conf. Physics of Electronic and Atomic Collisions, London, 1964, North-Holland, Amsterdam, 1964.
- 41a. Thorson W., J. Chem. Phys., 39, 1431 (1963).
- 41b. Berry R. S., McKoy V., Kestner N. R., неопубликованные данные.
- 42. Amdur I., Bertrand R. R., J. Chem. Phys., 36, 1078 (1962).
- 43. Amdur I., J. Chem. Phys., 17, 804 (1949).
- 44. Amdur I., Jordan J. E., Colgate S. O., J. Chem. Phys., 34, 1525 (1961).

III-2. Межмолекулярные силы в газах и конденсированных средах

О. Симаноглу

1. Введение

В квантовомеханической теории межмолекулярных взаимодействий близкодействующие силы отталкивания и дальнедействующие дисперсионные силы притяжения обычно рассматриваются независимо, как два разных случая.

В первой части настоящего раздела мы проведем обсуждение кривых межмолекулярной потенциальной энергии $U(R)$ в рамках единых представлений, справедливых для всей области межатомных расстояний. При этом мы будем предполагать, что взаимодействие между молекулами происходит адиабатически. Критерии адиабатичности и неадиабатические эффекты были рассмотрены в разд. III-1.

Вторая часть раздела будет посвящена изучению влияния плотной среды на потенциал взаимодействия двух частиц, т. е. мы рассмотрим, как изменяется функция $U(R)$, когда две рассматриваемые молекулы разреженного газа физически адсорбированы на твердой поверхности или окружены молекулами жидкости. Существуют также и другие силы, возникающие между двумя молекулами в полярной и неполярной жидкостях.

2. Потенциал взаимодействия двух молекул

При интерпретации термодинамических данных или данных, полученных при изучении явлений переноса [1], кривые потенциальной энергии взаимодействия двух молекул приближенно представляют полуэмпирическими функциями. При этом наиболее часто используют зависящий от двух параметров потенциал Ленард-Джонса

$$U(R) = U_e [(R_e/R)^{12} - 2(R_e/R)^6]. \quad (1)$$

Реже употребляют зависящий от трех параметров потенциал Ридберга [2, 3]

$$U(R) = -U_e (1 + b'\xi) \exp(-b'\xi), \quad (2)$$

где

$$\xi = (R/R_e) - 1.$$

Потенциал Ридберга довольно хорошо [4] передает зависимость (вида $1/R^6$) энергии взаимодействия от расстояния в области притяжения при больших R и сочетает в себе простоту формы и универсальность.

В выражении (1) глубина потенциальной ямы U_e и положение R_e минимума на потенциальной кривой полностью определяют форму кривой, в частности коэффициент $C = 2R_e^6 U_e$ при члене $1/R^6$. Выражение (2) содержит, кроме того, константу b' , которая характеризует ширину потенциальной ямы.

Непосредственный способ определения потенциала между двумя молекулами состоит в изучении рассеяния молекулярных пучков. При этом рассеяние частиц с высокой энергией позволяет детально исследовать область сил отталкивания при малых R [5]. Экспериментальные методы, используемые при нахождении вида потенциала в данной области, описаны Эрджинсом в предыдущем разделе. Рассеяние частиц с малой энергией позволяет определить параметры U_e , R_e и константу $^1 C$ при члене $-1/R^6$, а также найти число связанных состояний в потенциальной яме и анизотропию нецентральных потенциалов. По этому поводу мы рекомендуем читателю прекрасный обзор Бернштейна [6].

Параметры U_e , R_e можно найти не только из опытов с молекулярными пучками, но и из макроскопических данных по второму вириальному коэффициенту $B(T)$, вязкости газа и т. д. [1], взятых в виде функции температуры; при этом, однако, значения параметров часто зависят от того, по какому физическому свойству эти параметры определяются. Обычно считают, что вириальный коэффициент $B(T)$ не чувствителен к виду потенциала и что по нему нельзя найти форму кривой $U(R)$. Однако Кингстон [7] заметил, что на основании последних данных, относящихся к широкому температурному интервалу, можно отличить одну форму потенциала $U(R)$ от другой.

Теоретическое квантовомеханическое вычисление потенциала — задача сложная. Так, например, для системы $\text{He} - \text{He}$ величина минимума на потенциальной кривой $U(R)$, рассчитанная теоретически, составляет лишь около 10^{-3} эв, что очень мало даже в сравнении с корреляционной энергией атома He , составляющей 1,1 эв, не говоря уже о полной его энергии.

Как было отмечено выше, в квантовой теории межмолекулярных взаимодействий обычно независимо рассматривают два предельных случая больших и малых расстояний. Если расстояние R между молекулами небольшое, то используют представление

¹ Величина константы C несколько изменяется в зависимости от того, в какой области расстояний справедлива формула $-C/R^6$ (см. последующее изложение).

о «составной молекуле» и применяют для описания такой системы метод молекулярных орбиталей (МО). Вычисления по методу молекулярных орбиталей для небольших межатомных расстояний, когда существенными являются только силы отталкивания, в особенности вычисления для системы $\text{He} - \text{He}$, рассмотрены в предыдущем разд. III-1. С увеличением расстояния R перекрытие между двумя молекулами уменьшается, и в конце концов при некотором R таким перекрытием можно пренебречь. Тогда, раскладывая потенциал взаимодействия обеих молекул по мультиполям и ограничиваясь в разложении только дипольным членом, приходим к выражению $-C/R^6$ для потенциала дальнедействующих лондоновских дисперсионных сил притяжения. Следует отметить, однако, что неясно, при каких расстояниях между атомами указанное разложение справедливо. Выражение, полученное с точностью до членов второго порядка теории возмущений и описывающее взаимодействие лондоновского типа, содержит сумму по всем возбужденным виртуальным состояниям обеих атомов. При этом, конечно, предполагается, что отсутствует перекрытие между волновыми функциями не только в основном, но и в возбужденных состояниях. Однако боровский радиус пропорционален n^2 , и поэтому разложение по мультиполям должно быть справедливым при значительно больших расстояниях, чем это обычно предполагается [8].

Мы не будем здесь подробно обсуждать способы вычисления коэффициента C , который характеризует лондоновское взаимодействие между атомами; это является отдельной задачей. Отметим только, что теоретические значения C , определенные по формуле Лондона

$$E_{\text{дисп}} \sim E_L = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_A \alpha_B I_A I_B}{(I_A + I_B) R^6} \quad (3)$$

для ряда атомов и молекул, таких, как Ne , Ar , Kr , Xe , N_2 , CH_4 , почти в 2,2 раза меньше экспериментальных [9]. Такое расхождение теории с экспериментом, по-видимому, объясняется наличием многоэлектронных эффектов [8, 9], хотя и имеются сомнения в правильности интерпретации экспериментальных данных в этих работах [7].

Коэффициент C можно также определить по экспериментальным значениям сил осцилляторов с помощью правил сумм [10а, б; 11а, б]. Кроме того, имеются способы определения и оценок C , предложенные Питцером [9], Салемом [12], Машером [13] (см. также разд. I-3) и Кестнером [14].

При очень больших расстояниях между молекулами нужно учитывать эффекты запаздывания (при этом большими считаются расстояния, удовлетворяющие неравенству $R \gg hc/I$; например,

при $I \sim 10$ эв имеем $R \sim 1000 \text{ \AA}$). С учетом эффектов запаздывания, которые несколько уменьшают силы притяжения между частицами, выражение (3) принимает вид [15]—[17]

$$E_{\text{запазд}} = -\frac{23hc}{8\pi^2} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^7}. \quad (4)$$

Для средних межатомных расстояний ($R \sim hc/I$) энергия взаимодействия была вычислена Мак-Лакланом [16].

Рассмотрим теперь теорию межмолекулярного взаимодействия, которая позволяет получить кривую потенциальной энергии взаимодействия при всех расстояниях в рамках единых представлений, не накладывая никаких ограничений на расстояния между частицами, на перекрывание их волновых функций и т. д. Заметим, что в силу своего общего характера эта теория применима также и для изучения взаимодействий между различными локализованными и непосредственно несвязанными друг с другом группами электронов внутри одной и той же молекулы.

Итак, допустим, что взаимодействуют две молекулы А и В, имеющие заполненные электронные оболочки. Состояние сложной молекулярной системы АВ будем описывать хартри-фоковской однодетерминантной волновой функцией

$$\varphi_0^{AB} = \mathcal{A}(123 \dots N), \quad (5)$$

где $k = 1, 2, \dots, N$ — молекулярные спин-орбитали (МО), распространяющиеся на обе молекулы А и В. Представление о двух отдельных молекулах все еще сохраняется, несмотря на формулу (5). Введем унитарную матрицу \bar{t} , которая преобразует молекулярные спин-орбитали k молекулярной системы АВ в локализованные спин-орбитали (ЛО) η_v молекул А и В:

$$k = \sum_{v \geq 1}^N t_{kv} \eta_v, \quad (6)$$

$$\eta_v = \sum_{k \geq 1}^N \bar{t}_{vk} k, \quad (7)$$

где $\{\bar{t}_{vk}\}$ — транспонированная комплексно-сопряженная матрица к матрице $\{t_{kv}\}$. Допустим, что n_A локализованных спин-орбиталей принадлежат молекуле А и $n_B (= N - n_A)$ локализованных спин-орбиталей принадлежат молекуле В. В силу инвариантности детерминанта при унитарном преобразовании имеем

$$\varphi_0^{AB} = \mathcal{A}(123 \dots N) = \mathcal{A}(\overbrace{\eta_1 \eta_2 \dots \eta_{n_A}}^A \overbrace{\eta_{n_A+1} \dots \eta_N}^B). \quad (8)$$

Если молекулы А и В идентичны, матрицу преобразования можно полностью определить только из соображений симметрии. Если же

молекулы А и В не идентичны, матрицу унитарного преобразования следует определять, например, из условия минимума обменных отталкиваний, как это было предложено Рюденбергом (т. 1, разд. I-4).

Точная энергия сложной молекулярной системы (А . . . В) с заполненными электронными оболочками равна

$$E(AB) = E_{\text{ХФ}}(AB) + E_{\text{корр}}(AB), \quad (9)$$

где $E_{\text{ХФ}}$ — хартри-фоковская энергия¹, вычисленная методом МО ССП на основе волновой функции (8) при фиксированном значении межъядерного расстояния R ; $E_{\text{корр}}$ — оставшаяся часть точной энергии, обусловленная корреляцией электронов системы АВ.

Точную энергию каждой из молекул А и В, имеющих заполненные электронные оболочки, можно представить аналогичными выражениями вида (9). Тогда потенциальная энергия взаимодействия $U(R)$ равна

$$U(R) = \Delta E = \Delta E_{\text{ХФ}}(R) + \Delta E_{\text{корр}}(R), \quad (10)$$

где, например, $\Delta E_{\text{ХФ}}(R) = E_{\text{ХФ}}(AB) - E_{\text{ХФ}}(A) - E_{\text{ХФ}}(B)$. Из выражения (10) видно, что полная потенциальная энергия состоит из хартри-фоковской компоненты $\Delta E_{\text{ХФ}}(R)$ и корреляционной компоненты $\Delta E_{\text{корр}}$. При этом компонента $\Delta E_{\text{ХФ}}(R)$ описывает главным образом межэлектронное отталкивание, происходящее от электростатических и обменных эффектов. Большая часть сил притяжения между молекулами А и В, большая часть энергии минимума U_e на кривой потенциальной энергии и энергия в области дисперсионных сил $-C/R^6$ обусловлены компонентой $\Delta E_{\text{корр}}(R)$. Кестнер и др. [18], проведя недавно методом МО ССП вычисления для системы He — He, вообще не обнаружили никакого минимума для $\Delta E_{\text{ХФ}}(R)$.

Перепишем теперь выражение (9) для точной энергии системы АВ, вводя в рассмотрение корреляционную функцию

$$E_{\text{точн}}^{(AB)} = E_{\text{ХФ}}^{(AB)} + \sum_{i>j}^N \langle B(ij) | g_{ij} | \hat{U}_{ij} \rangle, \quad (11)$$

где i, j — хартри-фоковские молекулярные спин-орбитали сложной системы АВ; B — двухэлектронный оператор антисимметризации $g_{ij} \equiv \frac{1}{r_{ij}}$; \hat{U}_{ij} — точная корреляционная функция спин-орбиталей i и j . Из точной N -электронной волновой функции

¹ В энергию $E_{\text{ХФ}}(AB)$ включена энергия $Z_A Z_B / R$ отталкивания ядер.

(см. работу [8]) следует условие

$$\langle \hat{U}_{ij} | k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N), \quad (12)$$

которое мы называем эффектом «исключения».

Хартри-фоковская энергия $E_{\text{ХФ}}$ системы АВ, вычисленная при помощи однодетерминантной волновой функции (5), образованной из молекулярных орбиталей, равна

$$E_{\text{ХФ}}(\text{AB}) = \sum_{i \geq 1}^N I_i + \sum_{i > j}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (13a)$$

где I_i — энергия электрона на i -й молекулярной спин-орбитали в поле экранированных остовов молекул А и В, т. е.

$$I_i = \left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right| i \right\rangle, \quad (13b)$$

а J_{ij} и K_{ij} — обычные кулоновский и обменный интегралы, составленные для спин-орбиталей. Если теперь перейти к локализованным спин-орбиталям, то вид выражений (13) не изменится, но интегралы I , J и K надо будет вычислять в этом случае для локализованных спин-орбиталей η_ρ молекул А и В. При переходе к локализованным спин-орбиталям легко получить картину взаимодействия двух возмущенных молекул А и В, если сгруппировать определенным образом члены и представить энергию в виде

$$E_{\text{ХФ}}(\text{AB}) = E_A^{\eta, \text{ХФ}} + E_B^{\eta, \text{ХФ}} + V_{\text{AB}}^{\eta, \text{ХФ}}, \quad (14a)$$

где

$$E_A^{\eta, \text{ХФ}} = \sum_{\rho \geq 1}^{n_a} I_\rho^A + \sum_{\rho > \tau \geq 1}^{n_a} \bar{J}_{\rho\tau}, \quad (14b)$$

$$E_B^{\eta, \text{ХФ}} = \sum_{\mu > n_a}^N I_\mu^B + \sum_{\mu > \nu > n_a}^N \bar{J}_{\mu\nu} \quad (14b)$$

и

$$V_{\text{AB}}^{\eta, \text{ХФ}} = \sum_{\rho \geq 1}^{n_a} I_\rho^{\text{AB}} + \sum_{\mu > n_a}^N I_\mu^{\text{BA}} + \sum_{\rho \geq 1}^{n_a} \sum_{\mu > n_a}^N \bar{J}_{\rho\mu} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (14\Gamma)$$

причем величины, входящие в выражения (14б) — (14г), имеют следующий смысл:

$$\begin{aligned} I_\rho &= I_\rho^A + I_\rho^{\text{AB}}, \\ I_\rho^A &= \left\langle \eta_\rho \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_A} \right| \eta_\rho \right\rangle, \\ I_\rho^{\text{AB}} &= - \left\langle \eta_\rho \left| \frac{Z_B}{r_{B\rho}} \right| \eta_\rho \right\rangle, \\ \bar{J} &= J - K. \end{aligned} \quad (14d)$$

Заметим, что индексы ρ и τ относятся к локализованным спин-орбиталям молекулы А, а индексы μ и ν — к локализованным спин-орбиталям молекулы В.

Выражения (14б) и (14в) определяют записанные через локализованные орбитали хартри-фоковские энергии возмущенных молекул А и В в функции от расстояния R между ними, а выражение (14г) — записанную через локализованные орбитали энергию электростатического и обменного взаимодействий между А и В. Если $R \rightarrow \infty$, то

$$E_A^{\eta, X\Phi} \rightarrow E_{X\Phi}(A); \quad E_B^{\eta, X\Phi} \rightarrow E_{X\Phi}(B) \quad (14e)$$

и

$$V_{AB}^{\eta, X\Phi} \rightarrow 0,$$

где $E_{X\Phi}(A)$ и $E_{X\Phi}(B)$ — энергии невозмущенных молекул А и В.

Точные выражения корреляционной энергии в формулах (9) и (11) также можно записать через локализованные орбитали. Прежде всего отметим, что точные корреляционные функции между локализованными спин-орбиталями, скажем между орбиталями ν и η , связаны с корреляционными функциями между молекулярными спин-орбиталями, например между орбиталями i и j , следующим преобразованием [8]:

$$\hat{\mu}_{\nu\rho} = \sum_{i,j}^N \bar{t}_{\nu i} \bar{t}_{\rho j} \hat{U}'_{ij}, \quad (15)$$

причем $\langle \hat{\mu}_{\nu\rho} | k \rangle = 0$, где $k = 1, 2, \dots, N$. Заметим, что унитарная матрица \bar{t} в формуле (15) та же, что и в формуле (7). С учетом формулы (15) выражение (11) для полной энергии взаимодействия молекул А и В, записанное через локализованные спин-орбитали, принимает вид

$$E_{\text{точн}}^{(AB)} = E_{X\Phi}^{(AB)} + \sum_{\nu > \rho}^N \langle B(\eta_\nu \eta_\rho) | g_{\nu\rho} | \hat{\mu}_{\nu\rho} \rangle, \quad (16)$$

где ν, ρ — любые две локализованные спин-орбитали. Комбинируя выражения (16) и (14а), получаем

$$E_{\text{точн}}^{(AB)} = E_A^\eta + E_B^\eta + V_{AB}^{\eta, X\Phi} + e_{AB}^\eta. \quad (17)$$

Здесь E_A^η и E_B^η — полные энергии возмущенных молекул А и В с учетом их корреляционной энергии, т. е.

$$E_A^\eta = E_A^{\eta, X\Phi} + e_A^\eta, \quad (18)$$

$$e_A^\eta = \sum_{\substack{\rho > \tau \geq 1 \\ (A)}}^n \langle B(\eta_\rho \eta_\tau) | g_{\rho\tau} | \hat{\mu}_{\rho\tau} \rangle,$$

а ϵ_{AB}^{η} — корреляционная энергия, включающая по одной локализованной орбитали на каждую молекулу:

$$\epsilon_{AB}^{\eta} = \sum_{\tau \geq 1}^{n_A} \sum_{\mu > n_A}^N \langle B(\eta_{\tau} \eta_{\mu}) | g_{\tau\mu} | \hat{\mu}_{\tau\mu} \rangle. \quad (19)$$

Из выражений (10) и (17) непосредственно можно получить выражение для потенциальной энергии при любом фиксированном расстоянии между молекулами А и В

$$U(R) = \Delta E_A + \Delta E_B + V_{AB}^{\eta, X\Phi} + \epsilon_{AB}^{\eta}, \quad (20)$$

где, например, ΔE_A характеризует изменение полной энергии молекулы А вследствие возмущения ее молекулой В, находящейся от нее на расстоянии R .

Отметим, что выражения (11), (16), (18) и (19) для корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ формальны и могут оказаться полезными только в том случае, если известны точные волновые функции и энергии. Сама форма приведенных выражений не позволяет обнаружить многие соответствующие корреляционные эффекты [8], которые, хотя и невелики по сравнению с полной корреляционной энергией $E_{\text{корр}}$, вносят существенный вклад в потенциальную энергию $U(R)$. Для вычислений или просто для того, чтобы выявить указанные эффекты в явной форме, следует взять точную волновую функцию ψ [8], подставить ее в формулу $\langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ и вариационным методом найти энергию системы. Тогда члены с корреляционной энергией $E_{\text{корр}}$ в только что указанных выражениях будут непосредственно состояться из сумм независимых парных электронных корреляций, а также из тройных корреляций и корреляций с большим числом электронов.

Мы не останавливаемся здесь на деталях вычислений, которые можно найти в работе [8]. Отметим только, что члены, включающие трехэлектронные корреляции, теперь для межмолекулярных взаимодействий могут быть такого же порядка величины, как и парные корреляционные эффекты. Поэтому, вероятно, обычное пренебрежение указанными корреляционными эффектами и приводит к тому, что теоретически вычисленная энергия дисперсионных взаимодействий двух атомов с заполненными 8-электронными оболочками при $R \rightarrow \infty$ оказывается почти в 2 раза меньше экспериментально найденной [8, 9].

Соотношение (10) для $U(R)$ справедливо при всех расстояниях R независимо от того, вычислена ли полная энергия с помощью молекулярных орбиталей (МО) или локализованных орбиталей (ЛО). Рассматривая соответствующие вариационные

выражения [8, 14], находим, что описание системы АВ в терминах МО более удобно, когда $R < R_e$, а описание в терминах ЛО — когда $R > R_e$. Предварительные вычисления, выполненные для системы He — He [14], позволяют оценить вклад различных эффектов при $R \geq 2,1 \text{ \AA}$ ($R_e \simeq 3 \text{ \AA}$), хотя получить точное значение $U(R)$ даже в этом простом случае довольно трудно. Чтобы сделать вышеприведенные формулы более конкретными и выяснить пределы применимости выражений (11) и (20) при $R \rightarrow \infty$, рассмотрим два примера.

1. Молекула H_2 с заполненной электронной оболочкой находится в состоянии $^3\Sigma_u^+$, описываемом однодетерминантной волновой функцией φ_0

$$\varphi_0 = B(1\sigma_g^\alpha 1\sigma_u^\alpha) = B(13). \quad (21)$$

Точную волновую функцию молекулы H_2 запишем в виде

$$\psi(x_1, x_2) = \varphi_0 + u_{13}^\sigma,$$

где

$$\langle \varphi_0 | u_{13}^\sigma \rangle = 0. \quad (22)$$

Обозначим локализованные орбитали каждого из атомов через a и b . Тогда

$$1\sigma_g = \frac{a+b}{\sqrt{2}}; \quad 1\sigma_u = \frac{a-b}{\sqrt{2}}. \quad (23)$$

Подставляя выражение (23) в (21), найдем, что

$$B(13) = -B(a^\alpha b^\alpha), \quad (24)$$

так как, например, $B(a^\alpha a^\alpha) = 0$. Кроме того,

$$u_{13}^\sigma = -u_{a^\alpha b^\alpha}^\sigma. \quad (25)$$

При $R \rightarrow \infty$ локализованные орбитали a и b возмущенных атомов Н переходят соответственно в орбитали $1s_a$ и $1s_b$.

Таким образом, для потенциальной энергии $U(R)$ молекулы H_2 получим следующее выражение ¹:

$$U(R) \cong \Delta E_{\text{ХФ}} + \langle B(13) | g_{13} | \hat{u}_{13} \rangle. \quad (26a)$$

В рассматриваемом случае нет никакой внутриатомной корреляции. Второе слагаемое в выражении (26a) приближенно равно ¹

$$e_{ab} \cong \langle B(a^\alpha b^\alpha) | g_{13} | \hat{u}_{a^\alpha b^\alpha} \rangle. \quad (26b)$$

¹ Мы не учитываем здесь поправочные электронные эффекты \hat{f}_i , не учтенные в функции φ_0 [8]. Рассматриваемая система не является системой с заполненными электронными оболочками (см. разд. I-7).

Компонента потенциальной энергии $\Delta E_{\text{хф}}$ характеризует отталкивание, а компонента $\Delta E_{\text{корр}}$ — притяжение.

При достаточно больших R можно приближенно принять

$$a \cong 1s_a; \quad b \cong 1s_b; \quad (27)$$

$$g_{13} \equiv \frac{1}{r_{13}} \cong \frac{1}{R} + \mu_a \cdot T_{ab} \cdot \mu_b; \quad (28)$$

$$\hat{\mu}_{a\alpha_b\alpha} \cong c \mu_a \cdot T_{ab} \cdot \mu_b B(a^\alpha b^\alpha); \quad (29)$$

выражение (26а) сводится тогда к выражению для лондоновской дисперсионной энергии.

Действительно, второе слагаемое в уравнении (28) описывает мгновенное диполь-дипольное взаимодействие, причем тензор T_{ab} равен

$$T_{ab} = \frac{I - 3 \mathbf{1}_{ab} \mathbf{1}_{ab}}{R^3}, \quad (30)$$

где I — единичный тензор, $\mathbf{1}_{ab}$ — единичный вектор в направлении R . Величина c в выражении (29) — вариационная константа. Комбинируя формулы (26б) и (29), находим, что

$$\epsilon_{ab} \cong \frac{2}{3} c \frac{\langle a | \mu_a^2 | a \rangle \langle b | \mu_b^2 | b \rangle}{R^6}. \quad (31)$$

Подставляя сюда

$$\langle \mu_a^2 \rangle_{aa} \cong \frac{3}{2} \alpha_a \delta_a \quad (32)$$

и

$$c \approx (\delta_a + \delta_b)^{-1}$$

(где α — поляризуемость, δ_a — средняя энергия возбуждения), убеждаемся, что формула (31) не отличается от формулы Лондона (3); причем заметим, что Лондон полагал $\delta_a \sim I_a$, где I_a — потенциал ионизации (см., однако, [9]).

Приближения (27)–(29), вообще говоря, не обязательны. Величину ϵ_{ab} , определяемую выражением (26б), можно вычислить, выбрав подходящую пробную функцию для \hat{u}_{13} или для $\hat{\mu}_{a\alpha_b\alpha}$ и минимизируя выражения (26б) или (26а) при любом фиксированном межатомном расстоянии R .

2. Система He — He. Для описания системы He — He можно использовать как молекулярные, так и локализованные орбитали при любых межатомных расстояниях. Так как система He — He является системой с заполненными оболочками, то в силу принципа Паули орбитали МО могут быть строго представлены как линейные комбинации атомных орбиталей. Хартри-фоковская волновая функция системы He — He, составленная из орбиталей МО, имеет вид

$$\Psi_0 = \mathcal{A} (1\sigma_g^2 1\sigma_u^2). \quad (33)$$

Локализованные спин-орбитали η_p определяются из соображений симметрии. Таким образом, для рассматриваемой системы преобразование (7) имеет вид

$$\begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \eta_3 \\ \eta_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1\sigma_g^\alpha \\ 1\sigma_g^\beta \\ 1\sigma_u^\alpha \\ 1\sigma_u^\beta \end{pmatrix} \quad (34)$$

где η_1 и η_2 — локализованные спин-орбитали атома А; η_3 и η_4 — локализованные спин-орбитали атома В. При $R \rightarrow \infty$

$$(\eta_1, \eta_2) \rightarrow (1s_a^{\text{ХФ}})^2; \quad (\eta_3, \eta_4) \rightarrow (1s_b^{\text{ХФ}})^2. \quad (35)$$

Если расстояние R между атомами Не не очень мало, то хартри-фовские молекулярные орбитали, из которых составлена полная однодетерминантная волновая функция системы, можно приближенно заменить простыми линейными комбинациями (ЛКАО МО), составленными из хартри-фовских орбиталей $1s_a^{\text{ХФ}}$ и $1s_b^{\text{ХФ}}$ изолированных атомов Не. В этом случае для локализованных орбиталей η_1 и η_3 получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} \eta_1 &\cong (c_a 1s_a^{\text{ХФ}} + c_b 1s_b^{\text{ХФ}}) \alpha, \\ \eta_3 &\cong (c_b 1s_a^{\text{ХФ}} + c_a 1s_b^{\text{ХФ}}) \alpha, \end{aligned} \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned} c_a &= \frac{1}{2} [(1+S)^{-1/2} + (1-S)^{-1/2}] = 1 + \frac{3S^2}{8} + \dots, \\ c_b &= \frac{1}{2} [(1+S)^{-1/2} - (1-S)^{-1/2}] = -\frac{S}{2} \left(1 + \frac{5S^2}{8} + \dots \right); \end{aligned} \quad (37)$$

при этом интеграл перекрытия равен

$$S = \langle 1s_a^{\text{ХФ}} | 1s_b^{\text{ХФ}} \rangle.$$

В принятом приближении орбитали ЛО совпадают с ортогонализированными атомными орбиталями ОАО [19, 20].

Хартри-фовская компонента $\Delta E_{\text{ХФ}}$ [см. формулу (10)] потенциальной энергии системы Не — Не была вычислена в приближении линейных комбинаций хартри-фовских атомных орбиталей ЛКАО (ХФ) МО [14]. Численные результаты для межатомных расстояний $1,6 \leq R \leq 4,2$ Å можно представить в виде формулы

$$[\Delta E_{\text{ХФ}}(R)]_{\text{ЛКАО(ХФ)}} = 765,4 \exp[-4,653R(\text{Å})] \quad (\text{эв}). \quad (38)$$

Имеются также и более точные вычисления величины $\Delta E_{\text{ХФ}}$ полным методом самосогласованного поля (МО ССП) [18].

Корреляционная компонента $\Delta E_{\text{корр}}$ потенциальной энергии $U(R)$, как это следует из формул (18) — (20), равна

$$\Delta E_{\text{корр}}(R) = \Delta \epsilon_A^\eta + \Delta \epsilon_B^\eta + \epsilon_{AB}^\eta; \quad (39)$$

указанная энергия составляет основную часть энергии минимума потенциальной энергии системы.

Формулы (39), (18) и (19) являются точными. Они содержат в неявном виде трехэлектронные корреляции, которые вносят заметный вклад в энергию в вариационных вычислениях [8, 9, 14]. Выражение для энергии второго порядка $E_{AB}^{(2)}$ имеет ту же форму (39), (18), (19). Указанная энергия $E_{\infty}^{(2)}$ характеризует лондоновское взаимодействие, которое при $R \rightarrow \infty$ описывается выражением (3). Однако выражение для энергии $E_{AB}^{(2)}$ недостаточно точно, так как не учитывает трехэлектронных корреляционных эффектов, впервые появляющихся в $E_{AB}^{(3)}$.

Вычисленная при помощи молекулярных орбиталей корреляционная энергия He — He равна

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{корр}}(R) = & \epsilon(1\sigma_g^2) + \epsilon(1\sigma_u^2) + \epsilon(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2) + \epsilon(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2) + \\ & + 2\epsilon(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2) - 2E_{\text{корр}}^{(\text{He})} = \\ = & \epsilon_{12} + \epsilon_{34} + \epsilon_{14} + \epsilon_{23} + \epsilon_{13} + \epsilon_{14} - 2E_{\text{корр}}^{(\text{He})}, \end{aligned} \quad (40)$$

где

$$1\sigma_g^2 \equiv 1; \quad 1\sigma_g^2 \equiv 2; \quad 1\sigma_u^2 \equiv 3; \quad 1\sigma_u^2 \equiv 4.$$

Отметим, что выражения (26а, б), минимизация которых дает верхний предел для энергии $\Delta E_{\text{корр}}(R)$, учитывают трехэлектронные корреляции между молекулярными орбиталями [8].

Выясним теперь, как отдельные энергии ϵ_{ij} , выраженные через молекулярные орбитали, связаны с энергиями внутри- и межатомных корреляций $\epsilon_{\rho\nu}$, выраженными через локализованные орбитали. Полная корреляционная энергия системы He — He конечно инвариантна при переходе от МО и ЛО [8, 21], так что

$$E_{\text{корр}}(\text{He} - \text{He}) = \sum_{i>j \geq 1}^N \epsilon_{ij} = \sum_{\rho>\nu \geq 1}^N \epsilon_{\rho\nu}^\eta. \quad (41)$$

Отдельные энергии парных корреляций ϵ_{ij} (в описании МО) выражаются через $\epsilon_{\rho\nu}$ с помощью формул (6), (11) и (15). После соответствующих подстановок получаем

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} = & \langle B(ij) | g_{12} | \hat{U}_{ij} \rangle = \\ = & \sum_{\nu, \rho}^N |t_{i\nu} t_{j\rho}|^2 \epsilon_{\nu\rho}^\eta + \sum_{\nu, \rho \neq \tau, \mu}^N t_{i\nu}^* t_{j\rho}^* t_{i\tau} t_{j\mu} \epsilon^\eta(\nu\rho; \tau\mu), \end{aligned} \quad (42)$$

где звездочкой обозначены комплексно-сопряженные величины.

Первый член в правой части формулы (42) является суммой по всем парам локализованных орбиталей

$$\epsilon_{\nu\rho}^{\eta} = \langle B(\eta_{\nu}\eta_{\rho}) | g_{12} | \hat{\mu}_{\nu\rho} \rangle. \quad (43)$$

Второй член — сумма недиагональных (перекрестных) парных корреляций

$$\epsilon^{\eta}(\nu\rho; \tau\mu) = \langle B(\eta_{\nu}\eta_{\rho}) | g_{12} | \hat{\mu}_{\tau\mu} \rangle. \quad (44)$$

Недиагональные парные корреляции аналогичны недиагональным хартри-фоковским орбитальным энергиям, которые возникают, если записать уравнения Хартри — Фока через локализованные орбитали (см., например, т. 1, разд. I-4). Локализованные орбитали не принадлежат к неприводимым представлениям группы перестановок полного (а также хартри-фоковского) гамильтониана. Поэтому у систем с незаполненными электронными оболочками сохраняются недиагональные орбитальные и корреляционные энергии; у систем с заполненными электронными оболочками указанные величины исчезают при суммировании по всем орбиталам.

Таким образом, члены, входящие в выражение (41) для энергии системы He — He, принимают вид

$$\epsilon_{12} + \epsilon_{34} = \frac{\epsilon_{12}^{\eta} + \epsilon_{34}^{\eta}}{2} + \frac{\epsilon_{14}^{\eta} + \epsilon_{23}^{\eta}}{2} + \epsilon^{\eta}(12; 34) + \epsilon^{\eta}(32; 14), \quad (45)$$

$$\epsilon_{12} - \epsilon_{34} = \epsilon^{\eta}(14; 12) + \epsilon^{\eta}(12; 14) + \epsilon^{\eta}(14; 34) + \epsilon^{\eta}(34; 14), \quad (46)$$

$$\epsilon_{13} = \epsilon_{13}^{\eta}, \quad (47a)$$

$$\epsilon_{24} = \epsilon_{24}^{\eta}, \quad (47b)$$

$$\epsilon_{23} + \epsilon_{14} = \frac{\epsilon_{12}^{\eta} + \epsilon_{34}^{\eta}}{2} + \frac{\epsilon_{14}^{\eta} + \epsilon_{23}^{\eta}}{2} - \epsilon^{\eta}(12; 34) - \epsilon^{\eta}(14; 32). \quad (48)$$

Заметим, что корреляционные энергии ϵ_{13} и ϵ_{24} , которые описывают корреляции пар МО $1\sigma_g^{\alpha} - 1\sigma_u^{\alpha}$ и $1\sigma_g^{\beta} - 1\sigma_u^{\beta}$, непосредственно преобразуют в выражения, которые в свою очередь описывают корреляции пар ЛО $a^{\alpha} - b^{\alpha}$ и $a^{\beta} - b^{\beta}$. Эти последние пары аналогичны парам молекулярных орбиталей, описывающим состояние ${}^3\Sigma_u^{+}$ молекулы H_2 ; в вариационных вычислениях может быть использована аналогичная пробная функция $\hat{\mu}_{13}$. Недиагональные парные корреляции для локализованных орбиталей в формулах (45)–(48) исчезают при $R \rightarrow \infty$. В этом пределе получаем

$$\epsilon_{13} = \epsilon_{23} = 0,$$

$$\epsilon_{12} = \epsilon_{34} = \epsilon_{14} = \epsilon_{23} = \frac{E_{\text{корр}}(\text{He})}{2} = 0,55 \text{ эв при } R = \infty. \quad (49)$$

Таким образом, корреляционные энергии для пар орбиталей $1\sigma_g^2 - 1\sigma_u^2$ и $1\sigma_g^2 - 1\sigma_u^2$ каждая в отдельности составляют почти половину полной корреляционной энергии атома He. Это обусловлено тем, что молекулярные орбитали сильно делокализованы, и энергии орбиталей $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ близки между собой; кроме того, надо учитывать соображения симметрии. Небольшое различие в энергиях молекулярных орбиталей $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$, возникающее при расщеплении энергий атомных орбиталей He, приводит к появлению межатомного отталкивания, которое описывается хартри-фоксовской компонентой энергии ΔE . Подобным образом в выражениях (45)–(49) небольшое различие между энергиями ϵ_{ij} для пар электронов с противоположными спинами, а также между энергиями ϵ_{13} , ϵ_{24} для пар электронов с одинаковыми спинами непосредственно приводит к возникновению вандерваальсовых сил притяжения.

Как отмечалось выше, систему He — He для всех значений R можно описывать и при помощи молекулярных орбиталей и при помощи локализованных орбиталей. Выражения (49) показывают, почему вычисления с использованием МО при учете конфигурационного взаимодействия менее удобны в случае больших R и почему многие члены отвечают только небольшому притяжению [22], в то время как даже более простые вычисления с использованием локализованных орбиталей (что эквивалентно методу Гайтлера — Лондона с учетом конфигурационного взаимодействия) приводят к значительно большему притяжению [14, 23, 24]. При использовании для вычислений локализованных орбиталей большинство атомных энергий ϵ_A^η и ϵ_B^η взаимно компенсируются. Однако остающаяся часть энергии, которая входит в выражение (39), вносит все еще заметный вклад в потенциальную энергию $U(R)$, и она должна быть аккуратно вычислена. Указанные эффекты возмущения становятся еще большими при $R \rightarrow 0$. Поэтому метод МО оказывается наиболее удобным только для межатомных расстояний $R < R_c$.

3. Влияние среды на межмолекулярные потенциалы

В статистической механике предполагается, что для обычных жидкостей или газов

$$U = \sum_{A>B} U_{AB}(R_{AB}) \quad (50)$$

и

$$\{U_{AB}(R_{AB})\}_{\text{в жидкости}} = \{U_{AB}(R_{AB})\}_{\text{в вакууме}} \quad (51)$$

Чтобы выяснить, как изменится потенциал взаимодействия двух молекул в присутствии вблизи них других молекул, рассмотрим

три молекулы А, В и С с заполненными электронными оболочками, которые находятся вблизи друг друга. Полный потенциал взаимодействия между ними имеет вид

$$U = \Delta E(ABC) = \Delta E_{\text{хф}}(ABC) + \Delta E_{\text{корр}}(ABC), \quad (52)$$

где, например, $\Delta E_{\text{хф}}(ABC) = E_{\text{хф}}(ABC) - E_{\text{хф}}(A) - E_{\text{хф}}(B) - E_{\text{хф}}(C)$. Мы можем описать систему ABC и при помощи молекулярных или локализованных орбиталей [выражения (8), (11), (14), (16) и (20)]. Как хартри-фоксовская, так и корреляционная компоненты энергии данной системы теперь будут включать не только двухмолекулярные взаимодействия, описываемые потенциалами $U_{\text{KL}}(R_{\text{KL}})$, но также и нераспадающиеся трехмолекулярные эффекты. Для больших R_{KL} , когда все эти эффекты велики, рассмотрение системы при помощи локализованных орбиталей удобнее при применении теории возмущений, которая становится тем точнее, чем больше молекулы разделены.

Обменные эффекты первого и второго порядков, возникающие при промежуточных значениях R , которые дают вклад в $\Delta E_{\text{хф}}$ и $\Delta E_{\text{корр}}$, рассмотрены в разд. III-3. Большие значения R , при которых все обменные эффекты и эффекты перекрывания почти равны нулю, соответствуют области действия дисперсионных сил. В указанной области для нейтральных сферических молекул

$$E_{\text{хф}}(ABC) \rightarrow 0,$$

$$U(ABC) \rightarrow \Delta E_{\text{корр}}(ABC) \rightarrow \Delta E_{\text{дисп}}(ABC). \quad (53)$$

Приближения, аналогичные приближениям (26б) — (32), приводящим к аддитивным с точностью до второго порядка лондоновским силам [см. выражения (3) и (31)], дают теперь в третьем порядке трехчастичные силы Аксельрода — Теллера [25а, б]:

$$\Delta E_{\text{дисп}}(ABC) = \sum_{K>L} E_{\text{дисп}}^{(3)}(KL) + E_{\text{дисп}}^{(3)}(ABC). \quad (54)$$

$$E_{\text{дисп}}^{(3)}(ABC) = \frac{3}{2} \frac{\alpha_a \alpha_b \alpha_c}{R_{ab}^3 R_{bc}^3 R_{ac}^3} (1 + 3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c), \quad (55)$$

где θ_a — угол с вершиной в молекуле А. Средняя энергия возбуждения Δ равна

$$\Delta \equiv \frac{\delta_a \delta_b \delta_c (\delta_a + \delta_b + \delta_c)}{(\delta_a + \delta_b)(\delta_a + \delta_c)(\delta_b + \delta_c)}. \quad (56)$$

Изменение энергии взаимодействия молекул А и В под влиянием третьей молекулы С составляет несколько процентов. Тем не менее влияние всех молекул среды на энергию взаимодействия данной пары молекул А и В оказывается большим, так как имеется много молекул среды по соседству с данной парой молекул.

Физическая адсорбция

Рассмотрим силы, которые возникают между молекулами, физически адсорбированными на поверхности. Примером таких молекул служат молекулы аргона на поверхности активированного угля, окиси алюминия или вольфрама. Взаимодействие между двумя молекулами аргона, адсорбированными на поверхности, сильно отличается от взаимодействия между этими же молекулами в газе [26]. Вся поверхность при этом выступает в роли третьего тела.

Мы не будем здесь излагать соответствующую теорию и обсудим лишь окончательные выводы.

Изоляторы, по-видимому, не обладают только чисто электрическими поверхностными полями. Однако даже если бы это было так, то все равно в них имеются мгновенные электрические поля, которые флуктуируют благодаря квантовым эффектам в твердом теле. Среднеквадратичная флуктуация в месте нахождения адсорбированной молекулы, например молекулы I, не равна нулю и приводит к возникновению чисто дисперсионных сил. На графите и металлах, кроме того, может возникнуть отличное от нуля среднее поле F_1 , действующее в центре молекулы I. Члены второго порядка в выражении для полной энергии, описывающие притяжение молекулы I к поверхности s , имеют вид

$$E_{1s}^{(2)} = E_{es}^{(2)} + E_{\text{флукт}}^{(2)}, \quad (57)$$

$$E_{es}^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha_1 |\langle F_1 \rangle|^2, \quad (58)$$

$$E_{\text{флукт}}^{(2)} \cong -\frac{1}{2} \alpha_1 \frac{\delta_1}{\delta_1 + \delta_s} \langle \psi_s | F_1 - \langle F_1 \rangle^2 | \psi_s \rangle, \quad (59)$$

где

$$\langle F_1 \rangle = \langle \psi_s | F_1 | \psi_s \rangle,$$

ψ_s — точная волновая функция твердого тела, δ_1 и δ_s — средние значения энергий возбуждения соответственно молекулы I и твердого тела. В центрах двух соседних молекул I и II действуют аналогичные чисто электростатические и флуктуационные поля. Чисто электростатические силы индуцируют диполи, которые отталкиваются. Даже на поверхности изолятора или когда $\langle F \rangle = 0$, поверхность обуславливает возникновение сил отталкивания между молекулами I и II. На молекулах I и II флуктуирующие поля имеют большие когерентные компоненты, причем индуцированные мгновенные диполи в среднем отталкиваются. Для дальнейшего обсуждения мы примем, что молекулы I и II находятся в монослое на одинаковой высоте от поверхности. Флуктуации могут быть связаны с флуктуациями в центре отдель-

ной молекулы [см. выражение (59)]. Поэтому новое, индуцированное поверхностью отталкивание двух соседних атомов адсорбированных молекул зависит от теплоты адсорбции отдельной молекулы (в пределе нулевого покрытия). Если выбрать потенциал взаимодействия в газовой фазе $U_{12}(R_{12})$ в форме потенциала Леннарда-Джонса, то эффективный потенциал взаимодействия на поверхности принимает вид

$$U_{12}^*(R_{12}) = U_e [(R_e/R_{12})^{12} - 2(R_e/R_{12})^6] + \frac{S(R_m)}{R_{12}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (60)$$

где R_m — среднее расстояние молекул I и II от поверхности, а θ — угол между линией, соединяющей центры молекул, и нор-

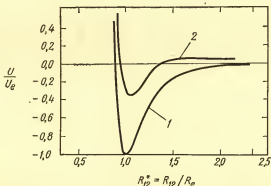


Рис. 17. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов Хе.

1 — соответствует потенциалу Леннарда-Джонса для газообразной фазы; 2 — соответствует потенциалу Леннарда-Джонса с включением энергии отталкивания третьего порядка двух атомов Хе, адсорбированных в монослой на вольфраме. Оба атома находятся на одном и том же расстоянии R_m от поверхности.

малью к поверхности. Величина $S(R_m)$ простым соотношением связана с энергией $E_{1s}^{(2)}$, выражаемой формулой (57). Для монослоев ($\theta = 90^\circ$)

$$S(R_m) \cong \frac{3}{4} \alpha_1 U_{1s}^T \left(\frac{1,5 + 6,5\gamma}{2 + \gamma} \right), \quad (61)$$

где U_{1s}^T — экспериментально наблюдаемая величина, называемая теплотой адсорбции в приближении нулевого покрытия, т. е. глубина минимума полного потенциала системы молекула — поверхность. Величина γ зависит от сил чисто электростатического поверхностного поля [см. выражения (57) и (58)]; если поверхностного поля нет, то $\gamma = 0$.

Адсорбция на поверхности уменьшает потенциал U_e взаимодействия между молекулами в газовой фазе на 20—40%, причем вид потенциала $U_{12}^s(R_{12})$ соответствует тому, что соседние атомы адсорбированных молекул ведут себя при взаимодействии как жесткие сферы¹. Пример влияния поверхности твердого тела на потенциал взаимодействия между двумя атомами Хе показан на рис. 17. Выражение (5) еще справедливо для адсорбированной фазы, но выражение (51) — не справедливо.

Взаимодействие, описываемое выражением (60), учитывает только дисперсионную энергию третьего порядка. Неаддитивные эффекты перекрывания и обмена, например эффе́кты, рассмотренные Иенсеном в разд. III-3, существенны, по-видимому, на меньших расстояниях. Относительный вклад этих эффе́ктов до сих пор не изучался. Кроме рассматриваемых сил, возможно, действуют также силы, связанные с передачей заряда. Однако их, вероятно, можно включить в электростатические члены.

Влияние растворителя на взаимодействие между молекулами в растворе

Рассмотрим две молекулы А и В в жидкости из таких же молекул или в среде молекул растворителя.

Потенциал $U_{AB}(R_{AB})$, представляющий взаимодействие между молекулами А и В в газовой фазе, отличается от соответствующей величины в случае жидкого окружения (вследствие влияния соседних молекул жидкости, которая в целом ведет себя по отношению к АВ как некоторое большое третье тело). Члены третьего порядка взаимодействия между А, В и жидкостью также связаны с когерентными компонентами флуктуаций поля в области молекул А и В. Это взаимодействие можно оценить, проводя суммирование² выражений (55) по всем молекулам С [28]. При этом, конечно, оказываются существенными характер расположения молекул растворителя вокруг А и В и их относительные размеры. Вычисление энергии $E_{AB, \text{жидк}}^{(3)}$ было проведено для различных предельных типов локальных решеток и для различных случаев [28]. В результате было найдено, что

$$E_{AB, \text{жидк}}^{(3)} = \frac{3}{2} \Delta \frac{\alpha_a \alpha_b}{R_{AB}^6} (\alpha_c^0 K), \quad (62)$$

¹ Для сравнения с данными по физической адсорбции см., например, статьи [27а—в] и более раннюю работу [26].

² Для проведения такого рода суммирований в кристаллах представляет интерес основанная на методе канонических преобразований Боголюбова теория экситонов Агроновича [29]. Эта теория позволяет одинаково хорошо вычислять сумму энергии двухатомных, трехатомных и т. д. дисперсионных взаимодействий для основных состояний; см. также работу [30].

где величина Δ определяется формулой (56), α_c^ω — отнесенная к единице объема поляризуемость растворителя, равная

$$\alpha_c^\omega = \frac{\alpha_c \rho N_0}{M_c}, \quad (63)$$

где в свою очередь ρ — плотность (г/см³); N_0 — число Авогадро; M — молекулярный вес растворителя; K — безразмерная геометрическая константа, приближенно равная 9,4 и почти не зависящая от R_{AB} . При очень малых R_{AB} константа K может флуктуировать в пределах значений, указанных на рис. 3 в статье [28]. Таким образом, эффективная дисперсионная энергия притяжения между А и В в жидкости равна

$$E_{AB; \text{жидк}}^{\text{дисп}} \cong -\frac{C'}{R_{AB}^6}, \quad (64)$$

где

$$C' = C(1 - \alpha_c^\omega K'), \quad (65)$$

$$K' = K\Delta' = K \frac{\delta_a(\delta_a + \delta_b + \delta_c)}{(\delta_a + \delta_c)(\delta_b + \delta_c)} \approx 7,1.$$

Выражение (64) имеет такой же вид, как и формула Лондона. Коэффициент C' , описывающий взаимодействие между молекулами А и В в среде, обычно на 5—30% (в зависимости от характера среды) меньше коэффициента Лондона для молекул в газовой фазе. Ослабление взаимодействия составляет в среде жидкого Не около 2%, в среде жидкого Аг около 15%, в среде жидкого СН₄ почти 20%, в ССl₄ почти 33% [28]. В указанных случаях соотношение (51) нельзя считать справедливым.

Вместе с тем выражением (50) по-прежнему можно пользоваться для описания взаимодействий молекул в жидкости, если только подставить в него новый эффективный потенциал парного взаимодействия в виде

$$U = \sum_{A>B} U_{AB}^{\text{жидк}}(R_{AB}), \quad (66)$$

где, например,

$$U_{AB}^{\text{жидк}}(R_{AB}) = \frac{D}{R_{AB}^{12}} - \frac{C''}{R_{AB}^6}. \quad (67)$$

Константа D в формуле (67) равна соответствующей константе для разреженного газа, а константу C'' определяют выражением (65) с $K'' = K'/3$, чтобы не учитывать трижды $E_{AB}^{(3)}$. Было бы интересно выяснить, каким образом выражения (64)—(67) влияют на теорему о соответственных состояниях при более высоких плотностях среды.

Следует заметить, что учет средних энергий возбуждения δ в формуле (65), вероятно, более точен, чем собственно вычисление

$E_{AB}^{(2)}$, поскольку величины δ почти полностью сокращаются в выражении для K' . Наиболее правильным является анализ геометрической зависимости, причем пределы возможного изменения величины K необходимо рассматривать для каждого конкретного случая [31]. Выражение (64), как и само понятие лондоновских сил, имеет смысл только в том случае, когда нет перекрывания и отсутствует обменное взаимодействие (см. разд. 1 на стр. 230).

Представляет интерес сравнение величин эффективного потенциала парного взаимодействия и обменных эффектов (см. разд. III-3).

Итак, мы концентрировали свое внимание на взаимодействиях, которые представляют наибольший интерес с точки зрения квантовой теории. Заметим, что выражение (67) учитывает только один из эффектов, влияющих на взаимодействие двух молекул в растворителе. Свободная энергия отдельной молекулы A в растворителе включает энергию $F_{A-раств}$ ее взаимодействия с молекулами растворителя, энергию F_A (смеш.) смешения и свободную энергию F_A (полостн.), необходимую для образования полости с поверхностью, равной A_A^B , перед тем, как ее займет молекула A . Взаимодействие $F_{A-раств}$ включает электростатические поля реакции [32а, б], действующие на полярную молекулу A , и дисперсионные силы (от флуктуирующих полей) [33]. Свободная энергия F_A (полостн.) равна γA_A , где γ — поверхностное натяжение растворителя на границе с вакуумом. Величина γ незначительно изменяется в зависимости от кривизны поверхности вплоть до уменьшения поверхности почти до микроскопических размеров. У сильно структурированной жидкости, подобной воде, существенный вклад в F_A (полостн.) вносит энтропийный эффект, связанный с изменением структуры. Работа изменения объема PV обычно мала. Когда A и B образуют ассоциат в растворе, изменение свободной энергии $\Delta F = F_{AB} - F_A - F_B$ включает $U_{AB}^{жидк}(R_{AB})$ (и вообще электростатические силы), а также ΔF (смеш.), $\Delta F_{A-раств}$ и ΔF (полостн.); причем основную роль играет F (полостн.). В особенности это относится к воде и в меньшей степени к другим жидкостям, в которых наблюдается сближение растворенных молекул. Величина ΔF характеризует влияние растворителя на сдвиг химического равновесия, на изменение скоростей ассоциации органических молекул и на конформацию полимеров. Для более подробного ознакомления с теорией мы отсылаем читателя к работам [34а, б]; сведения об экспериментальных исследованиях системы хинон — гидрохинон также имеются в литературе [35а, б], а отчет о фотодимеризации тимина T в TrT (тимидимил-5'-3'-тимидин) помещен в статьях [36].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1964; имеется русский перевод первого издания: Гиршфельдер Дж., Картисс Ч., Бэрд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, М., 1961.
2. Rydberg R., *Z. Physik*, **73**, 376 (1931).
3. Varshni Y. P., *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 664 (1957).
4. Sinanoğlu O., Pitzer K. S., *J. Chem. Phys.*, **31**, 960 (1959).
5. Amdur I., Bertrand R. R., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1078 (1962).
6. Bernstein R. B., *Science*, **144**, 141 (1964).
7. Kingston A. E., *J. Chem. Phys.*, **42**, 719 (1965).
8. Sinanoğlu O., *Adv. Chem. Phys.*, **6**, 315, 399 (1964).
9. Pitzer K. S., *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 59 (1959).
- 10a. Margenau H., *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1 (1939).
- 10b. Margenau H., *J. Chem. Phys.*, **6**, 896 (1938).
- 11a. Dalgarno A., Kingston A. E., *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 607 (1961).
- 11b. Kingston A. E., *Phys. Rev.*, **135**, A 1018 (1964).
12. Salem L., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2100 (1962).
13. Musher J., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2409 (1963).
14. Kestner N. R., Part III of Ph. D. Thesis, Yale University, 1963.
15. Casimir H. B. G., Polder D., *Phys. Rev.*, **73**, 360 (1948).
16. McLachlan A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A271**, 387 (1963).
17. Mavroyannis C., Stephen M. J., *Mol. Phys.*, **5**, 629 (1962).
18. Kestner N. R., Roothaan C. C. J., Ransil B., *Phys. Rev.*, **140** A 56 (1965).
19. Wannier G. H., *Phys. Rev.*, **52**, 191 (1937).
20. Löwdin P. O., *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).
21. Sinanoğlu O., *J. Chem. Phys.*, **37**, 191 (1962).
22. Phillipson P. E., *Phys. Rev.*, **125**, 1981 (1962).
23. Moore N., *J. Chem. Phys.*, **33**, 471 (1960).
24. Kim D. Y., *Z. Physik*, **166**, 259 (1962).
- 25a. Axilrod B. M., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **11**, 299 (1943).
- 25b. Axilrod B. M., *J. Chem. Phys.*, **19**, 719 (1951).
26. Sinanoğlu O., Pitzer K. S., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1279 (1960).
- 27a. Sams J. R., Constabaris G., Halsey G., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1334 (1962).
- 27b. Krizan J. E., Crowell A. D., *J. Chem. Phys.*, **41**, 1322 (1964).
28. Krizan J. E., *Phys. Rev.*, **140**, A 1155 (1965).
29. Kestner N. R., Sinanoğlu O., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1730 (1963).
30. Агранович В. М., *Физ. тв. тела*, **3**, 811 (1961).
31. Sinanoğlu O., Abdunur S., Kestner N. R., in «*Electronic Aspects of Biochemistry*» (B. Pullman, Ed.), p. 301—311, Academic Press, New York, 1964.
- 32a. Onsager L., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
- 32b. Wada A., *J. Chem. Phys.*, **22**, 198 (1954).
33. Linder B., *J. Chem. Phys.*, **37**, 963 (1962).
- 34a. Sinanoğlu O., Abdunur S., *Federation Proc.*, **24**, Part III, S—2 (1965).
- 34b. Sinanoğlu O., Abdunur S., *Photochem. Photobiology*, **3**, 333 (1964).
- 35a. Moser R., Cassidy H., в печати.
- 35b. Moser R., Ph. D. Thesis, Yale University, 1964.
36. Wacker A., Lodemann E., *Angew. Chem.*, **77**, 133 (1965); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **4**, 150 (1965).

III-3. Многочастичные атомные силы и стабильность кристаллов

Л. Иенсен

1. Введение

Неон, аргон, криптон и ксенон кристаллизуются с образованием гранецентрированной кубической решетки, а гелий (He^4) кристаллизуется под давлением с образованием гексагональной структуры с плотной упаковкой, которая при еще более высоких давлениях и температуре переходит в гранецентрированную кубическую решетку и в третью твердую фазу со структурой, по-видимому, объемноцентрированной кубической решетки. Недавние эксперименты с твердым аргонem [1] показали, что иногда реализуется с высокой плотностью дефектов гексагональная фаза, которая, однако, *метастабильна* при всех температурах. Лишь при добавлении небольшого количества азота такая фаза становится устойчивой даже вблизи точки плавления. Подробный обзор свойств инертных газов в твердом состоянии приведен в одной из последних статей Поллака [2].

Указанные экспериментальные результаты нельзя объяснить при помощи только двухчастичных центральных сил, действующих между атомами [3, 4, 5a], даже если мы ограничимся сравнением *статических* энергий гранецентрированной кубической и плотной гексагональной решеток, так как потенциал парного взаимодействия, описывающий слабое вандерваальсово притяжение на больших и сильное отталкивание на малых расстояниях, всегда благоприятствует структуре с гексагональной плотной упаковкой. Разность энергий обоих типов упаковок очень мала и составляет всего лишь $\sim 0,01\%$ энергии решетки. Однако она довольно постоянна и почти не зависит от аналитического вида потенциала.

Большую стабильность гексагональной плотной упаковки для потенциала парного взаимодействия можно объяснить на основании чисто качественных соображений, как это впервые сделал Онзангер [5b]. Как гранецентрированная кубическая решетка, так и плотная гексагональная упаковка построены посредством последовательного наложения двумерных гексагональных слоев атомов. Если первый слой в обоих типах решеток мы назовем слоем *A*, а следующий слой, каждый атом которого соприкасается с тремя атомами нижнего слоя *A*, мы назовем слоем *B*, то для третьего слоя возникают две возможности: этот слой может быть

либо опять слоем A , либо слоем C , полученным из A вращением последнего на угол 60° вокруг перпендикулярной оси. В первом случае возникает последовательность $ABABAB \dots$, которая представляет структуру с плотной гексагональной упаковкой. Во втором случае возникает последовательность $ABCABC \dots$, которая представляет структуру с гранецентрированной кубической решеткой. Если считать, что между атомами действуют только потенциалы парного взаимодействия, то взаимодействия атомов среднего слоя с атомами первого и третьего слоев одинаковы в обеих конфигурациях. Далее, расстояния между соответствующими атомами в первом и третьем слоях немного короче в решетке с плотной гексагональной упаковкой. Так как такие атомы притягивают друг друга, то при условии, что силы притяжения достаточно близкостоящие, энергетически оказывается более выгодной решетка с плотной гексагональной упаковкой. Это означает, что вращение третьего слоя на 60° всегда связано с *потерей энергии парных взаимодействий*. Задача заключается в том, чтобы понять, почему, несмотря на такую (небольшую) потерю энергии парных взаимодействий, каждый третий слой в кристаллах инертных газов повернут относительно первого слоя в стабильной кристаллической решетке.

Было показано далее [5а; 6а, б], что учет нулевой энергии не изменяет приведенных результатов. Этого можно было ожидать, так как гелий, который имеет наибольшую нулевую энергию, кристаллизуется в гексагональной, а не в кубической решетке. Недавно Уолдис [7] проанализировал влияние ангармоничности нулевой энергии на устойчивость кристаллов и показал, что такого типа эффекты как раз достаточны для преодоления высоты барьера (равного 0,01% энергии решетки) между двумя упаковками для неона и аргона, но не существенны для криптона и ксенона.

Таким образом, ясно, что решение проблемы не связано с разностью нулевых энергий рассматриваемых конфигураций.

Наконец, необходимо исследовать возможность *тепловых переходов* между структурами с гранецентрированной кубической и плотной гексагональной упаковками. Возможно, что при абсолютном нуле в действительности образуется, как это предсказывают, гексагональная решетка, но переход к кубической решетке происходит ниже той температуры, при которой проводят эксперименты. Температурная граница перехода лежит, однако, очень низко, так как экспериментальные данные [2] охватывают температурный интервал вплоть до 2°K . Баррон и Домб [5а] изучили этот вопрос. Они нашли, что, для того чтобы происходили тепловые переходы, дебаевская температура гексагональной решетки (θ_r) должна быть выше дебаевской температуры кубической решетки.

ки (θ_R). Используя динамическую теорию кристаллов, Баррон и Домб вычислили θ для двух типов решеток и подтвердили условие $\theta_r > \theta_R$. Однако вычисленные температуры переходов оказались в области температур кипения кристаллов инертных газов, т. е. они оказались намного выше, чем это необходимо для получения объяснения стабильности решетки.

Из приведенного краткого обзора можно сделать вывод о том, что ни рассмотрение статической энергии кристаллов, ни рассмотрение нулевой энергии решетки и ни предположение о тепловых переходах не позволяют объяснить более высокую энергетическую стабильность кубической границентрированной решетки у кристаллов тяжелых инертных газов. Таким образом, для объяснения большей стабильности кубической решетки остаются две возможные причины:

а) взаимодействие между атомами в кристаллах инертных газов носит парный характер, но действующие силы не являются строго центральными; это значит, что распределения зарядов в атомах инертных газов не являются сферически симметричными;

б) взаимодействие между атомами носит существенно многочастичный характер, т. е. энергию кристалла нельзя записать только в виде суммы взаимодействий изолированных пар атомов; естественно в этом случае прежде всего думать о *трехатомных* взаимодействиях и разность энергий двух решеток определить как разность энергий конфигураций из трех атомов. Если мы рассмотрим только ближайшее окружение центрального атома, то кубическая и гексагональная решетки уже оказываются различными. Всего для обоих типов решеток имеется 66 конфигураций из трех атомов. Из них 57 конфигураций одинаковы для кубической и гексагональной решеток, а 9 конфигураций различны.

Попытку объяснить стабильность кубической решетки на основе соображений, изложенных в п. (а), сделали Катберт и Линнет [8]. Согласно вычислениям в работе [9], наиболее вероятная конфигурация группы из восьми электронов в изолированных атомах тяжелых инертных газов соответствует четырем парам электронов, расположенным по углам правильного тетраэдра, в центре которого находится ядро. В таком случае учет вклада высших *статических* мультиполей в электростатическое взаимодействие между двумя атомами приводит к тому, что наиболее энергетически выгодной оказывается кубическая конфигурация. Однако количественные результаты получены не были. Можно добавить также, что взаимодействие между ближайшими соседями в кристалле носит в основном *обменный* характер. Более того, s^2p^6 -гибридизация должна благоприятствовать конфигурации из двух обращенных друг к другу тетраэдров [10]. Следует ожидать, что такие

эффекты весьма незначительно влияют на стабильность кристаллов в случае изученных здесь очень слабых взаимодействий.

Кихара [11] рассмотрел электростатические взаимодействия между индуцированными электрическими мультипольными моментами атомов в обеих структурах. Несмотря на то что это многоатомный эффект, мы обсудим его здесь в связи с электростатическими взаимодействиями. Кихара пришел к выводу, что первый ненулевой член взаимодействия между атомами гексагональной решетки содержит октуполи, а между атомами кубической решетки — гексадекаполи и что их взаимодействия носят всегда отталкивательный характер, убывая с увеличением порядка мультиполя. Следовательно, такие эффекты более благоприятны для кубической конфигурации. Недавно Нокс и Рейли [12] провели тщательный анализ взаимодействий, происходящих по типу механизма Кихара. Они пришли к выводу, что мультипольные взаимодействия, рассмотренные Кихара, фактически не дают вклада в энергию сцепления кристалла и что имеются более сильные взаимодействия, которые он не учел, например взаимодействие монополь — мультиполь. Этот последний член, однако, весьма мал, хотя даже и он способствует устойчивости кубической решетки.

Следовательно, мы должны принять *многоатомные взаимодействия* как единственную возможность объяснения стабильности кубической решетки кристаллов инертных газов. Однако, прежде чем изучать многоатомные взаимодействия в кристаллах инертных газов, обсудим очень кратко стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов, в случае которых возникает аналогичная проблема.

Согласно теории ионных кристаллов Борна — Майера, все галогениды щелочных металлов должны при нормальных давлении и температуре кристаллизоваться в решетке типа NaCl (две вставленные друг в друга гранецентрированные кубические решетки). Такая упаковка энергетически выгоднее решетки типа CsCl (две вставленные друг в друга простые кубические решетки) на несколько килокалорий на моль. Из экспериментов известно, что в действительности большинство галогенидов щелочных металлов образует решетку типа NaCl. Однако галогениды CsCl, CsBr и CsI составляют важное исключение — они кристаллизуются в решетке типа CsCl. Кроме того, было установлено, что у всех галогенидов рубидия и калия (кроме KF) под давлением наблюдается переход от решетки типа NaCl к решетке CsCl¹. Переходы такого

¹ Евдокимова и Верещагин [13] недавно наблюдали переход от решетки типа NaCl к решетке типа CsCl у хлорида натрия под давлением 18 000 атм. После 20 час выдержки только 8% кристаллов изменило тип решетки.

вида действительно можно предсказать при использовании потенциала Борна — Майера, но вычисленные давления перехода для галогенидов наиболее тяжелых щелочных металлов значительно выше экспериментальных. Например, у хлорида рубидия экспериментально измеренное давление перехода составляет 4900 ат, а вычисленное 39 000 ат. Проблеме стабильности кристаллов посвящено значительное число работ. Для более подробного ознакомления с этим вопросом мы отсылаем читателя к прекрасным монографиям [14, 10].

Таким образом, очевидно, что при вычислении разности энергий обеих упаковок с использованием потенциала Борна — Майера энергия решетки типа хлорида цезия занижается не менее, чем на несколько килокалорий на 1 моль. Поэтому, пытаясь решить проблему стабильности кристаллов, мы должны найти источник *дополнительной энергии стабилизации для решеток типа CsCl*. Заметим также, что, поскольку энергия сцепления в кристаллах инертных газов (порядка нескольких килокалорий на 1 моль) мала по сравнению с энергией сцепления в кристаллах галогенидов щелочных металлов (150—200 ккал/моль), предсказываемая разность энергий обеих кристаллических решеток при нормальном давлении у галогенидов щелочных металлов примерно в 10^4 раз больше, чем у двух конфигураций с плотной упаковкой кристаллов инертных газов.

Эмпирически можно получить пониженное значение энергии для решетки типа CsCl, допуская, что между ионами действуют зависящие от структуры силы парного типа. Тоси и Фуми [15] показали, что в действительности простой, содержащий два члена и зависящий от структуры потенциал Борна — Майера объясняет работу перехода от одной решетки к другой под действием давления у галогенидов рубидия и калия, а также поглощаемое тепло в наблюдаемом температурном переходе у хлорида цезия. Очевидно, что вид потенциала Борна — Майера в принципе различается для различных решеток, так как он представляет собой усредненные взаимодействия между центральным ионом и его соседями из нескольких первых оболочек окружения. Однако ввиду близкого действия сил отталкивания указанные эффекты не могут привести к различию порядка нескольких килокалорий на 1 моль в энергиях решеток типа NaCl и CsCl.

Итак, в качестве *единственно возможного объяснения разной стабильности решеток мы постулируем многочастичный характер взаимодействия ионов в кристаллах*. Такие взаимодействия должны быть сильными и очень чувствительными к структуре кристалла, т. е. они должны быть *близкодействующими (обменного типа)* и проявляться уже при рассмотрении в *нижних порядках теории возмущений*. Согласно высказанному постулату, проблема ста-

бильности кристаллов галогенидов щелочных металлов получает ту же основу, что и проблема стабильности кристаллов инертных газов. Аналогия между двумя проблемами состоит также в том, что ионы галогенидов щелочных металлов изоэлектронны атомам инертных газов. Следовательно, взаимодействие атомов инертных газов в кристалле должно иметь точно такой же вид, как и взаимодействие ионов, если мы вычтем чисто электростатический вклад в энергию решетки и пренебрежем эффектами поляризации вследствие высокой симметрии ненапряженных кристаллов.

2. Многочастичные атомные (ионные) взаимодействия в кристаллах

Следует ожидать, что в многочастичных атомных или многочастичных ионных взаимодействиях можно ограничиться рассмотрением взаимодействий только между *тремя* атомами или ионами, так как иначе вообще теряет смысл «молекулярное» описание этих твердых фаз. В таком случае разность энергий двух упаковок определяется различием в расположении пар атомов (ионов), а также различием тройных конфигураций атомов (ионов) в решетках. Очевидно, что учет тройных сил может повести только к увеличению энергий обеих структур. В качестве примера рассмотрим гранецентрированную кубическую и плотную гексагональную решетки. Каждый атом в любой из указанных структур окружен 12 ближайшими соседями, так что взаимодействия парного типа с ближайшими соседями одинаковы в обеих решетках. Центральный атом и любые два атома из числа его 12 ближайших соседей образуют 66 типов тройных конфигураций. Как уже отмечалось выше, из этих 66 конфигураций 57 являются одинаковыми для кубической и гексагональной решеток, а 9 — различными. У решеток типа NaCl и CsCl различие конфигураций из трех ионов даже более явное, но и энергетический барьер между двумя структурами также более высокий (а именно порядка нескольких килокалорий на 1 моль).

Аксельрод и Теллер [16] провели в явном виде первые вычисления трехчастичных взаимодействий между атомами инертных газов (трехдипольный эффект). Они рассмотрели в теории возмущений с точностью до членов *третьего порядка* индуцированные дипольные взаимодействия между тремя неперекрывающимися атомами, т. е. непосредственно распространили закон Лондона R^{-6} на вандерваальсовы взаимодействия второго порядка. Позднее трехдипольный эффект учел Аксельрод [17а, б] в случае кристаллов инертных газов. Он нашел, что данный эффект благоприятствует кубической решетке, но что разность энергий гексагональной и кубической упаковок слишком мала, чтобы объяснить

абсолютную стабильность кубической решетки. В каждой из этих решеток полный эффект не пренебрежимо мал, а составляет 2—9% энергии сцепления кристаллов инертных газов, возрастая от неона к ксенону. При этом оказывается, что данный трехдипольный эффект, являясь относительно дальнodelствующим, не достаточно чувствителен к структуре кристалла, чтобы можно было обнаружить заметную разницу в энергиях двух типов упаковок. К тому же ограничения, накладываемые на дипольные взаимодействия, и исключение перекрывания (обменных сил) необоснованы в применении к ближайшему окружению атома в кристалле. В то же время было найдено, что трехдипольный эффект объясняет экспериментальные значения третьего вириального коэффициента сжатого аргона [18, 19], где его применение оправдано.

Розен [20] и Шостак [21] в первом порядке вычислили энергию трехчастичных взаимодействий между атомами гелия, используя соответственно метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Имеется интересная аналогия между относительными трехчастичными атомными взаимодействиями в схеме Аксельрода — Теллера (относительно аддитивных сил второго порядка) и в схеме Розена — Шостака (относительно аддитивных сил первого порядка); эта аналогия заключается в том, что оба относительных эффекта отрицательны, если взаимодействующие атомы образуют равнобедренный треугольник, и положительны при линейном расположении атомов. Однако прямых попыток учета трехчастичных атомных взаимодействий первого порядка не было сделано. Кроме того, твердый гелий не представляет особого интереса, так как он образует гексагональную решетку. Имеются также данные исследования ряда многочастичных атомов взаимодействий, в одних случаях основанных на электростатических эффектах, в которых перекрывание зарядовых облаков рассматривалось классически, в других случаях — на модели Друде гармонических осцилляторов для атомов с дипольными взаимодействиями [22]. Однако никакие из указанных сведений не могут служить ключом к пониманию стабильности кристаллов инертных газов, поскольку

а) рассмотренные эффекты относятся к системам, представляющим сравнительно небольшой интерес (гелий);

б) эффектами перекрывания либо пренебрегают, либо их рассматривают классически;

в) для описания взаимодействий между атомами авторы используют мультипольное разложение.

Первый теоретический анализ многочастичных взаимодействий в кристаллах галогенидов щелочных металлов был предпринят Лёвдином [23а, б]. При помощи теории возмущений в первом

порядке он показал важную роль многочастичных ионных взаимодействий, энергия которых (с отрицательным знаком) у галогенидов щелочных металлов, состоящих из небольших катионов и больших анионов, составляет 10—20 ккал/моль. Однако вклад энергии многочастичных ионных взаимодействий сильно уменьшается, когда ионы имеют одинаковые размеры, и величина этого вклада становится практически пропорциональной константе Маделунга. Так как константы Маделунга решеток типа CsCl и NaCl различаются только на 1%, чувствительность упаковки к указанному эффекту намного меньше, чем это требуется для объяснения стабильности кристаллов. Были сделаны и другие попытки учесть многоионные взаимодействия, но они уже не имели прямого отношения к проблеме стабильности.

Очевидно, что детальные расчеты с какими-либо конкретными волновыми функциями для отдельных кристаллов инертных газов и кристаллов галогенидов настолько сложны, что нет никакой надежды на успех. Кроме того, совсем необязательно учитывать такие детали. Это легко понять, если принять во внимание, что проблема стабильности кристаллических решеток является общей проблемой как для инертных газов, так и для галогенидов щелочных металлов. Следовательно, стабильность решетки не должна зависеть от детального аналитического вида волновой функции, а должна определяться более общими параметрами, характеризующими зарядовое распределение атомов или ионов.

Для того чтобы найти эти параметры, мы провели в явном виде вычисления энергии кристаллической решетки с волновыми функциями неона [24]. Анализ результатов расчета позволил сделать следующие выводы:

1) вклад в трехчастичные взаимодействия, возникающий из-за обмена более чем одной пары электронов *одной и той же* пары атомов (многократный обмен), существенно не влияет на распределение электронной плотности кристалла;

2) взаимодействием внутри- и межатомных обменных эффектов можно также пренебречь.

Так как неон кристаллизуется с образованием кубической решетки, из этого следует, кроме того, что и для кристаллов других инертных газов можно пренебречь эффектами многократного обмена и совместными обменными эффектами. В таком случае остается рассмотреть лишь усредненные *однократные обменные эффекты*, в которых учитывается по одному электрону от каждой атомной (ионной) пары. Итак, при очень слабых взаимодействиях, которые мы рассматриваем, атом в силовом поле другого атома испытывает только влияние среднего зарядового распределения первого атома, т. е. детальная электронная структура атома не играет роли. Поэтому можно заменить средний однократный

обмен обменом между «усредненными» или «эффективными» электронами с параллельными спинами по одному на каждый атом. В таком случае формально возникает точно такая же задача, как и в случае трех атомов водорода, электроны которых имеют параллельные спины¹.

Зарядовое распределение эффективных электронов выбирают в гауссовской форме

$$\rho(r) = (\beta/\pi^{1/2})^3 \exp(-\beta^2 r^2), \quad (1)$$

где r — расстояние эффективного электрона от ядра, а β — эмпирически определяемый параметр. Так как стабильность кристалла сильно зависит от взаимодействия между атомами (или ионами), мы выбираем β таким, чтобы обеспечивалось выполнение закона $1/R^6$ в эмпирической потенциальной функции. Указанное требование приводит к значениям β , лежащим в интервале $1,07—0,454 \text{ \AA}$ для инертных газов от неона до ксенона [24]. Чувствительной проверкой указанных значений параметра является выяснение того, насколько хорошо значения β согласуются с компонентой (первого порядка) межатомной потенциальной функции, характеризующей отталкивание. Было установлено, что для неона согласие хорошее, в то время как для атомов более тяжелых инертных газов параметр β , по-видимому, немного увеличивается с уменьшением межатомных расстояний [22]. Следует заметить, что точность величин β не имеет существенного значения для проблемы стабильности, так как мы только интересуемся *интервалом* таких значений для атомов тяжелых инертных газов. Для ионов галогенидов щелочных металлов обычно необходимо использовать разные значения β для катиона и аниона одного и того же галогенида.

После указанных упрощений были проведены вычисления энергий трехчастичных атомных (ионных) взаимодействий в первом и втором порядках теории возмущений и результат был просуммирован для всего кристалла по всем сочетаниям трех атомов. Так как трехчастичные взаимодействия имеют обменный характер и, следовательно, являются близкодействующими, мы ограничимся только группами атомов, состоящими из центрального атома и любых двух его *ближайших* соседей.

¹ Чтобы представить таким же образом и ионы, имеющие заряд $+1$ или -1 , мы должны формально поместить на ион по два эффективных электрона, уравновешенных соответственно эффективными зарядами ядер $+3$ и $+1$. Общий обменный эффект в этом случае становится формально таким же, как между ионами гидрида лития. Однако мы вычитаем электростатические взаимодействия между суммарными зарядами с самого начала, так что ионы и атомы можно представлять при помощи одной и той же модели.

В случае галогенидов щелочных металлов обычно оказывается необходимым включить в рассмотрение также группы атомов, образованные центральным ионом и любыми двумя его соседями из окружения, *следующего за ближайшим*.

3. Атомы инертных газов. Обменные трехчастичные взаимодействия первого и второго порядков

Вычислим теперь трехчастичные обменные взаимодействия между атомами инертных газов в первом и втором порядках теории возмущений. Распределение заряда каждого атома будем представлять гауссовской функцией со специально выбранным значением характеристического параметра β .

Рассмотрим произвольную совокупность из трех таких атомов (abc). Невозмущенная волновая функция $\varphi(r)$ в точности равна взятому со знаком плюс квадратному корню из зарядовой плотности $\rho(r)$. Тогда волновая функция нулевого приближения совокупности атомов (abc) есть слэтеровский детерминант вида

$$\Psi = [3! (1 - \Delta_{abc}^2)]^{-1/2} \det \{\varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_c(3)\}, \quad (2)$$

где 1, 2, 3 — индексы трех «эффективных» электронов и

$$\Delta_{abc}^2 = \Delta_{ab}^2 + \Delta_{ac}^2 + \Delta_{bc}^2 - 2\Delta_{ab}\Delta_{ac}\Delta_{bc}, \quad (3)$$

где Δ_{ab} , Δ_{ac} и т. д. — интегралы перекрывания между различными парами атомов. Гамильтониан взаимодействия H'_{abc} можно записать в виде суммы операторов взаимодействия различных пар атомов

$$H'_{abc} = H'_{ab} + H'_{ac} + H'_{bc}.$$

Существенное преимущество приближенной замены зарядового распределения гауссовским состоит в том, что оно позволяет оценить все трехцентровые интегралы, не проводя разложения по мультиполям. Следовательно, сразу же отпадают трудности, связанные с асимптотическим разложением.

Вычисление в первом порядке теории возмущений

Обозначим $E_1 = \langle H'_{abc} \rangle$ полную энергию взаимодействия трех атомов (abc) в первом порядке теории возмущений, вычисленную при помощи волновой функции нулевого приближения (2), и $E_1^{(0)} = \langle H'_{abc} \rangle^{(0)}$ сумму энергий взаимодействия первого порядка между тремя *изолированными парами* атомов, образующих треугольник, и вычисленную при помощи соответствующих парных волновых функций нулевого приближения. Определим отно-

сительную величину

$$\Delta E_1/E_1^{(0)} \equiv (E_1 - E_1^{(0)})/E_1^{(0)} \quad (4)$$

как функцию β и размеров треугольника. В применении к проблеме стабильности кристаллов инертных газов можно ограничиться треугольниками, образованными центральным атомом и любыми его двумя ближайшими соседями в кристалле. Как в кубической, так и в гексагональной решетках имеются 12 ближайших соседей, так что можно выделить 66 таких треугольников в каждом кристалле. Любой из этих равнобедренных треугольников характеризуется расстоянием R между двумя ближайшими соседями и углом θ между направлениями от центрального атома к двум атомам, составляющим этот треугольник. Очевидно, что величина $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ зависит только от безразмерного параметра βR и угла θ .

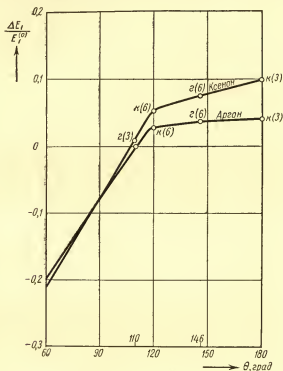
Все интегралы первого порядка легко вычислить. Очевидно, что их можно представить в виде простых экспонент [например, $\Delta_{ab}^2 = \exp(-\beta^2 R_{ab}^2/2)$] или же они простым соотношением связаны с функциями ошибок, значения которых можно непосредственно взять из имеющихся таблиц.

Результаты вычислений $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ в зависимости от угла θ для твердых аргона и ксенона приведены на рис. 18. Значения $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ для твердого криптона расположены между значениями этой величины для аргона и ксенона. Для твердого неона результаты вычислений не достаточно надежны, так как энергия всех трехчастичных взаимодействий очень мала. Вычисления показывают, что отрицательные значения $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ почти одинаковы у аргона и ксенона, а положительные ($\theta > 110^\circ$) на графике расположены вблизи оси абсцисс.

Видно, что для углов θ от 60 до 110° величина $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ отрицательна. Из этого следует, что трехчастичные взаимодействия в треугольниках с такими углами θ уменьшают межатомное отталкивание. Для $\theta > 110^\circ$ взаимодействия первого порядка носят более отталкивательный характер, чем сумма взаимодействий трех изолированных пар атомов. Такое изменение знака согласуется с результатами, полученными Розеном [20] для трех атомов гелия (Шостак [21] проанализировал только случай $\theta = 180^\circ$).

Вид кривых, изображенных на рис. 18, говорит о стабилизации гексагональной плотной упаковки. Действительно, сравним прежде всего разные конфигурации из трех атомов у кубической и гексагональной решеток. Таких конфигураций, образованных центральным атомом и двумя атомами из числа 12 его ближайших соседей, у двух типов решеток, как отмечалось выше, 66. Очевидно, что из этих 66 треугольников 57 одинаковы для обеих решеток, а 9 различны. Размеры указанных треугольников и соответствующие

углы θ приведены в табл. 15 (a , b , c в этой таблице обозначают не атомы, а стороны треугольника в единицах наименьшего расстояния между ближайшими соседями). На рис. 18 показаны



Р и с. 18. Зависимость величины относительных трехчастичных взаимодействий первого порядка $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ в треугольниках, образованных из атомов аргона и ксенона, от угла θ между сторонами a и b треугольника. Стороны треугольника в относительных единицах соответственно равны $a = b = 1$ и c .

z — гексагональная решетка; κ — кубическая решетка; в скобках указаны числа треугольников, соответствующих некоторым специальным значениям угла θ .

также наиболее важные значения угла θ 110 и 145° (для плотной гексагональной решетки) и 120 и 180° (для границентрированной кубической решетки). Соответствующие им точки на кривых снабжены буквами z (гексагональная решетка) и κ (кубическая решетка), а также записанными в скобках числами треу-

гольников для выделенных значений θ (согласно данным, представленным в табл. 15).

Так как координационные числа обеих структур одинаковы, мы определим энергию взаимодействия первого порядка для одинаковых значений βR . Для сравнения энергий обеих решеток надо вычислить величины ΔE_1 при фиксированном значении $E_1^{(0)}$,

Таблица 15

Десять различных треугольников с $a=b=1$ в случае гранецентрированной кубической решетки и гексагональной решетки с плотной упаковкой

Тип решетки кристалла	a^2	b^2	c^2	θ	Число тре- уголь- ников	a^2	b^2	c^2	θ	Число тре- уголь- ников
Гексагональная плотная упаковка	1	1	8/3	110°	3	1	1	11/3	145°	6
Гранецентрированная кубическая решетка	1	1	3	120°	6	1	1	4	180°	3

например для $\theta = 120^\circ$. Соответствующий пересчет энергии полных парных взаимодействий может быть проведен с помощью либо зависимости $1/R^{12}$, либо экспоненциального закона убывания энергии парного отталкивания, причем отличие результатов оказывается очень небольшим. При этом ход кривой становится более пологим в интервале θ от 180 к 120° , нулевое значение при $\theta \sim 110^\circ$ почти не изменяется, а при $\theta < 110^\circ$ кривая идет вниз. Данное обстоятельство, однако, не изменяет последующих рассуждений.

В хорошем приближении $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ медленно и линейно увеличивается с изменением θ от 120 до 180° . Допустим, значение $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ при $\theta = 145^\circ$ равно X , а при $\theta = 180^\circ$ равно $X + \alpha$. Тогда при 120° значение $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ очень близко к $X - \alpha$, в то время как при $\theta = 110^\circ$ значение $\Delta E_1/E_1^{(0)}$, которое мы обозначим через Y , почти равно нулю. Сравнение результатов дает ($E_1^{(0)}$ взято при фиксированном значении угла θ)

$$[E_1(\text{куб.}) - E_1(\text{гекс.})]/E_1^{(0)} = 6(X - \alpha) + 3(X + \alpha) - (6X + 3Y) = 3[(X - \alpha) - Y] > 0. \quad (5)$$

Так как $E_1^{(0)}$ всегда положительно, эта формула означает, что кристалл с кубической решеткой имеет более высокую (положительную) энергию первого порядка, чем кристалл с гексагональной решеткой. Следовательно, гексагональную плотную упаковку стабилизируют трехчастичные взаимодействия первого порядка. Чис-

ленным расчетом было найдено, что разность энергий первого порядка обеих решеток составляет несколько процентов энергии кристалла первого порядка. Таким образом, указанная величина имеет правильный порядок, но *неправильный знак*. Вид кривых, изображенных на рис. 18, имеет большое значение и для оценки трехчастичных взаимодействий *второго порядка*.

Вычисления во втором порядке теории возмущений

Результат вычислений энергии первого порядка трехчастичных взаимодействий, проведенных для объяснения стабильности кристаллов инертных газов, оказался *отрицательным* в том смысле, что из этих вычислений следовала бóльшая стабильность решетки с плотной гексагональной упаковкой, что противоречит эксперименту. Следует, однако, заметить, что кристаллы инертных газов удерживаются посредством вандерваальсовых взаимодействий второго порядка. Поэтому трехчастичные компоненты вандерваальсовых сил могут играть существенную роль в проблеме стабильности кристаллов. Высказанное предположение фактически подтверждается следующим анализом [25а, б; 26].

Рассмотрим опять треугольник (abc) , составленный из атомов, и три эффективных электрона 1, 2, 3. Согласно теории возмущений, член второго порядка в выражении для полной энергии равен

$$E_2 = \sum_{\kappa \neq 0} \frac{\langle H'_{abc} \rangle_{0\kappa} \langle H'_{abc} \rangle_{\kappa 0}}{E_0 - E_\kappa} \equiv -\frac{1}{E_{\text{ср}}} [\langle \{H'_{abc} - \langle H'_{abc} \rangle\}^2 \rangle], \quad (6)$$

где $E_{\text{ср}}$ — средняя энергия возбуждения, вычисляемая посредством процедуры усреднения; индекс κ обозначает возбужденные состояния системы с энергией E_κ ; E_0 — энергия основного невозбужденного состояния. Угловые скобки обозначают, как и раньше, квантовомеханическое среднее в основном состоянии системы, описываемом функцией (2).

Так как $\langle H'_{abc} \rangle$ можно получить непосредственно при вычислении членов энергии первого порядка, неизвестной является только величина $\langle H'^2_{abc} \rangle$. Допустим, что $E^{(0)}_2$ представляет сумму компонент энергий второго порядка по трем *изолированным парам* атомов, образующих треугольник. Тогда

$$\Delta E_2 / E^{(0)}_2 \equiv (E_2 - E^{(0)}_2) / E^{(0)}_2 \quad (7)$$

измеряет относительную величину членов, описывающих трехчастичные взаимодействия второго порядка в системе из трех атомов. Следует отметить, что средние энергии возбуждения, определяемые выражениями для E_2 и $E^{(0)}_2$, не обязательно имеют одинаковые значения. Нетрудно показать [24], однако, что для

настоящих целей их разностью можно пренебречь. В таком случае при составлении отношения $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ величины $E_{\text{ср}}$ уравниваются с достаточной степенью точности. Оценка интегралов второго порядка обычно представляет значительно большие трудности, чем оценка интегралов первого порядка. Однако оказывается возможным выразить все интегралы в виде линейной комбинации некоторого числа базисных интегралов. Эти базисные интегралы следует в принципе вычислять на электронной машине, но в некоторых случаях с помощью ряда приближений их можно оценить с достаточной точностью [25 б, 27]. Приближенная оценка в особенности хорошо удается в случае равнобедренных треугольников, у которых не слишком малы значения параметра βR и угол θ больше 90° .

Так же как и при вычислениях по теории возмущений первого порядка, здесь мы рассмотрим треугольники, образованные центральным атомом и двумя атомами из числа 12 его ближайших соседей в гексагональной и кубической решетках.

Относительная величина трехчастичных взаимодействий [см. формулу (7)] второго порядка является функцией только βR и θ .

На рис. 19 величина $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ изображена как функция угла θ для твердого аргона ($\beta R = 2,4$). По-видимому, возникают два важных вклада в величину $\Delta E_2/E_2^{(0)}$:

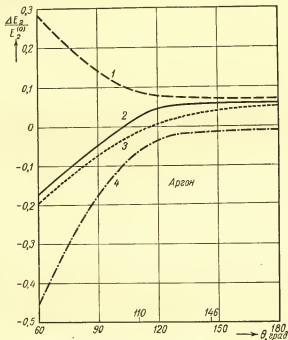
1) вследствие эффектов, включающих только *двухчастичный* атомный обмен, т. е. вследствие членов взаимодействия, появляющихся благодаря обмену электронами между двумя из трех атомов треугольника (кривая 1 на рис. 19);

2) вследствие эффектов *трехчастичного* атомного обмена, т. е. вследствие эффектов, включающих все три атома треугольника (кривая 4).

Полный результат для $\Delta E_2/E_2^{(0)}$, т. е. сумма двухчастичных атомных и трехчастичных атомных обменных эффектов (кривая 2), обнаруживает удивительную зависимость от угла θ : *эта зависимость одинакова с зависимостью от угла θ эффекта первого порядка*. Далее из аналитического вида конечного результата мы заключаем, что величина $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ для неона, ксенона и криптона ведет себя точно так же, как и величина, описывающая эффекты первого порядка для кристаллов указанных газов.

Поскольку полная парная энергия $E_2^{(0)}$ для треугольников всегда отрицательна, для значений θ между 60° и приблизительно 110° трехчастичные взаимодействия второго порядка *уменьшают* межатомное притяжение по сравнению с аддитивной суммой по всем парам частиц. При больших значениях θ трехчастичные силы являются силами *притяжения*. Такое изменение знака согласуется с эффектом Аксельрода — Теллера третьего порядка, который также представлен на рис. 19 (кривая 3). Из рисунка

видно, что энергия обменных взаимодействий второго порядка приблизительно в 20 раз больше энергии трехчастичных взаимодействий третьего порядка и что обменный эффект обнаруживает наиболее сильную зависимость от угла в интервале значений θ от 90 до 120°.



Р и с. 19. Зависимость величины относительных трехчастичных взаимодействий второго порядка $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ в треугольниках, составленных из атомов аргона, от угла θ между сторонами a и b . Стороны треугольников в относительных единицах соответственно равны $a = b = 1$ и c .

1 и 4 — вклад энергии соответственно двухчастичных и трехчастичных обменных взаимодействий; 2 — полный эффект второго порядка; 3 — эффект третьего порядка Аксельрода—Теллера, увеличенный в 20 раз.

Кривые $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ и $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ имеют один и тот же вид. Следовательно, в случае эффектов второго порядка мы можем провести точно такой же анализ, как и при исследовании стабильности с учетом эффектов первого порядка. Однако вследствие того, что $E_1^{(0)}$ и $E_2^{(0)}$ имеют противоположные знаки, здесь мы приходим к совсем иному выводу: в кристаллах инертных газов трехчастич-

ные взаимодействия второго порядка благоприятствуют гранцентрированной кубической решетке. Суммированная по всем треугольникам, приведенным в табл. 15, соответствующая разность энергий для кристаллов аргона, криптона и ксенона составляет величину порядка нескольких процентов от полной энергии двухчастичных взаимодействий и способствует образованию кубической решетки [на основе уравнения (5)].

4. Полные трехчастичные обменные взаимодействия и стабильность кристаллов

На рис. 20 проведено сравнение относительных величин энергий трехчастичных взаимодействий первого и второго порядков между атомами аргона, образующими равнобедренные треугольники $(\beta R, \theta)$, в зависимости от угла θ . Кроме того, на приведенных кривых указаны точки, относящиеся к 9 треугольникам гексагональной и кубической решеток, представленным в табл. 15.

Из приведенного рисунка можно сделать три основных вывода.

1. Для всех рассматриваемых треугольников имеет место приближенное равенство $\Delta E_1/E_1^{(0)} \approx \Delta E_2/E_2^{(0)}$. Отсюда следует, что величины полных (первый порядок + второй порядок) относительных трехчастичных взаимодействий для атомов каждого треугольника можно представить в виде

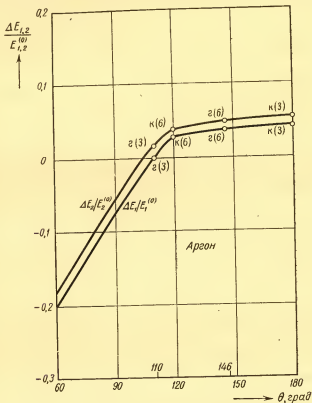
$$\Delta E/E^{(0)} \equiv (\Delta E_1 + \Delta E_2)/(E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) \approx \Delta E_1/E_1^{(0)} \approx \Delta E_2/E_2^{(0)}. \quad (8)$$

При этом необходимо различать две возможности:

а) $E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} < 0$. Данное условие означает, что полная энергия парных взаимодействий между атомами треугольников соответствует притяжению. Именно так обстоит дело у вандерваальсовых кристаллов, например у кристаллов инертных газов. Поскольку $E_1^{(0)} > 0$ и $E_2^{(0)} < 0$, то ΔE имеет тот же знак, что и ΔE_2 , и мы приходим к выводу, что стабильность кристаллов инертных газов определяется двухчастичными и трехчастичными атомными взаимодействиями второго порядка теории возмущений, т. е. взаимодействиями такого же порядка, что и сами вандерваальсовы силы.

б) $E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} > 0$. Здесь полная энергия парных взаимодействий между атомами треугольников соответствует отталкиванию. Указанный случай осуществляется у кристаллов галогенидов щелочных металлов, энергия решетки которых, как мы отмечали выше, отличается от энергии решеток инертных газов на величину электростатического взаимодействия между ионами. $E^{(0)}$ меняет теперь знак на обратный тому, который был у $E^{(0)}$ в вандерваальсовых кристаллах; причина состоит в том, что маделунговская энергия сжимает кристалл в такой степени, что

ближайшие ионы отталкивают друг друга. В этом случае полная энергия ΔE трехчастичных взаимодействий имеет такой же знак,



Р и с. 20. Сравнение трехчастичных взаимодействий первого и второго порядков в треугольниках, образованных из атомов аргона ($\beta R = 2,4$). Стороны треугольника в относительных единицах соответственно равны $a = b = 1$ и c . Взаимодействия представлены зависимостью относительной энергии от угла θ ; θ — угол между сторонами a и b . Цифры в скобках обозначают число различных треугольников кубической и гранецентрированной решеток.

как и ΔE_1 , и мы приходим к выводу, что стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов определяется двухчастичными и трехчастичными взаимодействиями первого порядка теории возмущений.

2. Трехчастичные обменные взаимодействия первого порядка благоприятствуют треугольникам с *малым* углом θ .

3. Трехчастичные обменные взаимодействия второго порядка благоприятствуют треугольникам с *большим* углом θ .

Проблема стабильности кристаллов инертных газов может быть решена на основе указанных свойств трехчастичных взаимодействий. Так как энергия парных взаимодействий $E^{(0)}$ для каждого равнобедренного треугольника отрицательна, величина ΔE имеет такой же знак, как ΔE_2 , т. е. полный трехчастичный эффект *благоприятствует образованию гранецентрированной кубической решетки у кристаллов инертных газов.*

Вычисляя значения $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ для каждого треугольника и суммируя по всем треугольникам, получаем, что полная относительная разность энергии сцепления $E_{\text{сц}}$ обоих типов решеток равна

$$\frac{(E_{\text{сц}})_{\text{куб}} - (E_{\text{сц}})_{\text{гекс}}}{(E_{\text{сц}})_{\text{вари}}} = 0,044. \quad (9)$$

Так как $(E_{\text{сц}})_{\text{парн}} < 0$, у твердого аргона гранецентрированная кубическая решетка более стабильна, чем гексагональная плотноупакованная решетка, примерно на 4% *парной энергии сцепления*, что значительно превосходит разность в 0,01% энергии парных взаимодействий, которая благоприятствует структуре с гексагональной решеткой. Если в первом приближении учесть различие только между тремя треугольниками кубической решетки с углом $\theta = 120^\circ$ и тремя треугольниками с углом $\theta = 110^\circ$ гексагональной решетки [уравнение (5)], мы получим то же значение с точностью до 0,1%. Это снова показывает, что *важнейший стабилизирующий фактор* при переходе от гексагональной к кубической упаковке заключается в переходе от трех треугольников из атомов с углом $\theta = 110^\circ$ к треугольникам с углом $\theta = 120^\circ$. Соответствующее этому вращение на 60° А-слоя (гексагональной решетки), в результате которого образуется С-слой (кубической решетки), означает небольшую потерю энергии парных взаимодействий, приводя, таким образом, в рамках представлений о парных взаимодействиях к несколько большей стабильности гексагональной структуры. Однако в то же время разность энергий трехчастичных взаимодействий намного больше, так как $\Delta E/E^{(0)}$ быстро изменяется в области значений θ $110-120^\circ$.

5. Галогениды щелочных металлов.

Обменные трехчастичные взаимодействия первого и второго порядков [28]

Вернемся к обсуждению кристаллов галогенидов щелочных металлов. Мы уже видели, что существует очень близкая аналогия между проблемами стабильности кристаллов галогенидов

щелочных металлов и кристаллов инертных газов. Эта аналогия обусловлена тем, что ионы галогенидов щелочных металлов изoeлектронны атомам инертных газов и что как те, так и другие имеют заполненные электронные оболочки. Следовательно, взаимодействие ионов в кристаллах галогенидов щелочных металлов должно иметь такой же вид, как и взаимодействие атомов в кристаллах инертных газов, при условии, что действующие между ионами электростатические силы при этом не учитывать и ввиду высокой симметрии ненапряженных ионных кристаллов пренебречь поляризационными эффектами.

Поэтому для вычисления трехчастичных взаимодействий в ионных кристаллах мы используем рассмотренный ранее метод, а именно примем модель эффективных электронов с гауссовским распределением заряда. Так как приближение гауссовского распределения вводится только для оценки величины *трехчастичных* взаимодействий, ионы и атомы мы рассматриваем одинаковым образом. Иными словами, мы принимаем, что истинные заряды ионов не влияют на стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов, кроме как через энергию Маделунга.

Однако результаты, полученные для кристаллов инертных газов, нельзя без некоторых существенных изменений применить к кристаллам галогенидов щелочных металлов. Прежде всего анион и катион одного галогенида имеют неодинаковые размеры, так что их гауссовские параметры β также различны. Параметры β нельзя определить по виду потенциальных функций, так как мы не располагаем достаточно точной информацией о функциях парных взаимодействий в рассматриваемом случае. Можно ожидать, что значения β для каждого катиона должны быть несколько больше, а значения β для каждого аниона должны быть несколько меньше значений β соответствующих изoeлектронных атомов инертных газов. Для того чтобы оценить эту разницу в величинах β изoeлектронных атомов и ионов, были проведены вычисления параметров β у ионов при помощи экспериментальных значений молярных диамагнитных восприимчивостей ионов галогенидов и атомов инертных газов [29].

Допустим, что параметр β относится к большему иону, а β' — к меньшему иону данного галогенида щелочного металла. Введем еще один параметр $\gamma = (\beta'/\beta)^2 > 1$. В таком случае энергии всех трехчастичных ионных взаимодействий могут быть записаны как функции параметров βR , γ и структуры решетки (R — расстояние между двумя ближайшими соседями в решетке). В отличие от кристаллов инертных газов значения βR у галогенидов щелочных металлов значительно меньше, а именно лежат в интервале от 1,26 (LiI) до 2,16 (NaF). Соответствующий интервал значений βR у кристаллов инертных газов заключен между 2,0 (ксенон)

и 3,4 (неон). Возникает важный вопрос о том, следует ли при рассмотрении трехчастичных взаимодействий принимать во внимание для таких малых значений βR эффекты многократного обмена. К этому вопросу мы еще вернемся.

Проведем вновь при помощи теории возмущений первого и второго порядков вычисления энергий взаимодействия ионов решетки. Вначале мы рассмотрим ионы, образующие равнобедренные треугольники. Совокупности ионов, образующих неравнобедренные треугольники, будут рассмотрены несколько позднее. В частности, мы исследуем трехчастичные взаимодействия у тех галогенидов щелочных металлов, которые либо образуют решетку типа CsCl при нормальных давлении и температуре (CsCl, CsBr и CsI), либо приобретают эту структуру при сравнительно небольшом давлении (в первую очередь галогениды рубидия).

Вычисления по теории возмущений первого порядка

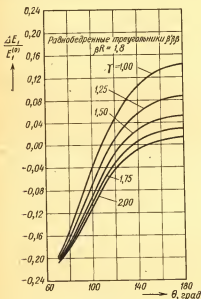
Так как размеры аниона и катиона одного и того же галогенида не одинаковы, выражения величин относительных трехчастичных взаимодействий первого порядка $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ в кристаллах галогенидов щелочных металлов несколько сложнее, чем в случае кристаллов инертных газов. Однако все интегралы можно, как и раньше, выразить через простые экспоненциальные функции или просто связать с функциями ошибок. У представляющих наибольший интерес галогенидов щелочных металлов величина βR близка к 1,8, а значения γ заключены в интервале 1—2. Графики зависимостей $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ от угла θ у кристаллов галогенидов щелочных металлов приведены на рис. 21 для случаев, когда вершину равнобедренного треугольника образует *меньший* ион, и на рис. 22 для случаев, когда вершину равнобедренного треугольника образует *большой* ион. Из анализа этих зависимостей можно сделать следующие выводы:

1. *Функциональная зависимость $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ от угла θ у рассматриваемых кристаллов такая же, как и у кристаллов инертных газов; а именно энергия относительных трехчастичных взаимодействий отрицательна для совокупностей ионов, образующих треугольники с небольшим углом θ . Величина $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ быстро возрастает при изменении угла θ до значений $\theta \sim 120^\circ$, а затем весьма заметно спрямляется, принимая положительные значения у треугольников с большим углом θ .*

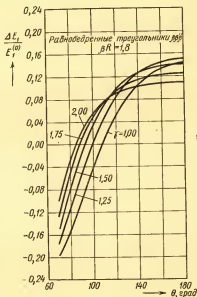
2. Для треугольников ($\beta'\beta\beta$), в вершине которых находится *меньший* по величине ион, влияние увеличения γ на энергию взаимодействия при небольших углах θ незначительно, в то время как при больших θ роль трехчастичных взаимодействий сильно подавлена.

3. Характер взаимодействия ионов, образующих треугольники ($\beta\beta'\beta'$) с большим ионом в вершине, противоположен тому, что описан в п. 2.

Поскольку энергия $E_1^{(0)} > 0$, мы делаем вывод, что во всех случаях трехчастичные взаимодействия первого порядка благоприятствуют образованию треугольников с малым углом θ , так же как и у кристаллов инертных газов.



Р и с. 21. Зависимость относительных трехчастичных взаимодействий первого порядка $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ между ионами в равнобедренных треугольниках ($\beta'\beta\beta$), т. е. в треугольниках с наименьшим ионом в центре, от угла θ при $\beta R = 1.8$ для различных значений параметра $\gamma = (\beta'/\beta)^2$. Для сравнения показана также кривая для $\gamma = 1$.



Р и с. 22. Зависимость относительных трехчастичных взаимодействий первого порядка $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ между ионами в равнобедренных треугольниках ($\beta\beta'\beta'$), т. е. в треугольниках с большим ионом в центре, от угла θ при $\beta R = 1.8$ для различных значений параметра $\gamma = (\beta'/\beta)^2$. Для сравнения показана также кривая для $\gamma = 1$.

С другой стороны, если катион намного меньше аниона, т. е. если $\gamma \gg 1$, можно ожидать более резкого изменения характера поведения $\Delta E_1/E_1^{(0)}$. В действительности, мы нашли [28], что с увеличением γ роль энергии трехчастичных взаимодействий значительно уменьшается и энергия трехчастичных взаимодей-

ствий перестает сильно зависеть от структуры кристалла. Таким образом, можно ожидать, что в случае очень разных по размеру ионов основной вклад в энергию трехчастичных взаимодействий будут вносить взаимодействия ионов в треугольниках ($\beta\beta\beta$), образованных большим ионом в центре и его двумя ближайшими соседями.

Вычисления по теории возмущений второго порядка

Рассмотрим теперь трехчастичные взаимодействия между ионами при помощи теории возмущений *второго* порядка. Мы должны вычислить энергию взаимодействия, выражаемую формулой (6), но не для трех атомов, а для трех ионов, образующих треугольник. Так же как и прежде, интерес представляет относительная энергия трехчастичных взаимодействий трех ионов, определяемая выражением (7)

$$\Delta E_2/E_2^{(0)} \equiv (E_2 - E_2^{(0)})/E_2^{(0)},$$

в котором $E_2^{(0)}$ — сумма энергий взаимодействия второго порядка между тремя *изолированными* парами ионов, образующих треугольник.

Вычисление энергии трехчастичных взаимодействий второго порядка между атомами инертных газов, как мы уже видели, представляет значительные трудности. В случае кристаллов галогенидов щелочных металлов эта задача является еще более трудной, так как вводится дополнительный параметр γ , в результате чего уравнения становятся еще более сложными. Однако анализ трехчастичных взаимодействий второго порядка между ионами рассматриваемых галогенидов в двух предельных случаях можно провести и без детальных вычислений. Рассмотрим вначале случай, когда значения параметра γ заключены в интервале между 1 и 2, а $\beta R \sim 1.8$. При указанных значениях параметров относительная величина $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ почти такая же, как и у кристаллов инертных газов. Поэтому можно ожидать, что такого же типа аналогия имеется и при рассмотрении взаимодействий второго порядка. Конкретно мы принимаем, что в указанной области значений параметров соотношение $\Delta E_1/E_1^{(0)} \approx \Delta E_2/E_2^{(0)}$ справедливо также и для трехчастичных взаимодействий между ионами. Во втором предельном случае, когда значения $\gamma \gg 1$, мы нашли, что роль энергии трехчастичных взаимодействий сильно подавлена. Основной вклад в энергию трехчастичных взаимодействий кристалла вносят взаимодействия между ионами в треугольниках ($\beta\beta\beta$), и поэтому соотношение $\Delta E_1/E_1^{(0)} \approx \Delta E_2/E_2^{(0)}$ вновь остается справедливым. Посредством интерполяции мы можем

принять для кристаллов галогенидов щелочных металлов относительные энергии трехчастичных взаимодействий равными между собой во всем интервале значений параметров βR и γ .

6. Стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов

Применим теперь результаты, полученные при изучении трехчастичных обменных взаимодействий, к проблеме стабильности кристаллов рассматриваемых галогенидов. Как и в случае кристаллов инертных газов, мы не будем исследовать стабильность кристаллов вблизи абсолютного нуля температур и, кроме того, пренебрежем влиянием нулевой энергии на стабильность. Поэтому мы должны сравнить *статические* энергии кристаллов с решетками типа CsCl и NaCl для различных галогенидов щелочных металлов. Однако, прежде чем проводить такое сравнение, необходимо исследовать, насколько в данном случае существенны эффекты *многократного обмена*, поскольку значения βR у кристаллов галогенидов, как это отмечалось ранее, значительно меньше, чем у кристаллов инертных газов. Мы уже рассмотрели [28] вклад в $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ энергии двукратного обмена для специального случая $\gamma = 1$ и для значений βR , равных 1; 1,2; . . . ; 2. При этом было показано, что учет двукратного обмена не приводит ни к каким качественным изменениям. В частности, остаются такими же свойства симметрии трехчастичных взаимодействий даже для столь малых значений βR , как 1. Далее учет двукратного обмена приводит к уменьшению роли энергии трехчастичных взаимодействий как при малых, так и при больших значениях угла θ . Однако указанный эффект быстро убывает с увеличением βR (у кристаллов инертных газов, имеющих $\beta R \gg 2$, эффект уменьшения роли трехчастичных взаимодействий незначителен). Таким образом, обсуждение проблемы стабильности мы можем проводить, принимая во внимание только однократные обменные эффекты.

Для того чтобы оценить энергию трехчастичных взаимодействий для двух рассматриваемых типов решеток, проведем вначале классификацию различных треугольников, образованных центральным ионом и его двумя соседями из оболочки первого окружения. Прежде мы обозначали такие треугольники набором трех гауссовских параметров (β); теперь необходимо ввести более специальную классификацию треугольников. Обозначим катион буквой С, анион — буквой А и введем дополнительные индексы 0, 1, 2, . . . для того, чтобы различать оболочки первого, второго и т. д. окружений центрального иона. Индексом 0 мы будем обозначать центральный катион или анион.

В табл. 16 и 17 для решеток типа NaCl и CsCl указаны различные типы треугольников, образуемых ионами кристалла, и их

Таблица 16

Число и тип треугольников в расчете на один ион
для решетки типа NaCl^a

Тип треуголь- ника	Число тре- угольников в расчете на один ион	R_{ab}^2	R_{ac}^2	R_{bc}^2	$\cos^2 \theta$	θ
$A_0C_1C_1$	12	1	1	2	0	90°
$(C_0A_1A_1)$	3	1	1	4	1	180°
$A_0A_2A_2$	8	2	2	2	$1/4$	60°
$(C_0C_2C_2)$	12	2	2	4	0	90°
	24	2	2	6	$1/4$	120°
	6	2	2	8	1	180°
$A_0C_1A_2$	24	1	2	3	0	90°
$(C_0A_1C_2)$	24	1	2	5	$1/2$	135°
$A_0C_1C_3$	24	1	3	6	$1/3$	125°15'
$(C_0A_1A_3)$						
$A_0A_2C_3$	48	2	3	5	0	90°
$(C_0C_2A_3)$	24	2	3	9	$2/3$	144°44'

^a Размеры сторон треугольников приведены в единицах расстояний между двумя ближайшими соседями в треугольнике; θ — угол между R_{ab} и R_{ac} .

Таблица 17

Число и тип треугольников в расчете на один ион
для решетки типа CsCl^a

Тип треуголь- ников	Число тре- угольников в расчете на ион	R_{ab}^2	R_{ac}^2	R_{bc}^2	$\cos^2 \theta$	θ
$A_0C_1C_1$	12	1	1	$4/3$	$1/9$	70°32'
$(C_0A_1A_1)$	12	1	1	$8/3$	$1/9$	109°28'
	4	1	1	4	1	180°
$A_0A_2A_2$	12	$4/3$	$4/3$	$8/3$	0	90°
$(C_0C_2C_2)$	3	$4/3$	$4/3$	$16/3$	1	180°
$A_0A_3A_3$	8	$8/3$	$8/3$	$8/3$	$1/4$	60°
$(C_0C_3C_3)$	12	$8/3$	$8/3$	$16/3$	0	90°
	24	$8/3$	$8/3$	8	$1/4$	120°
	6	$8/3$	$8/3$	$32/3$	1	180°
$A_0A_2A_3$	24	$4/3$	$8/3$	4	0	90°
$(C_0C_2C_3)$	24	$4/3$	$8/3$	$20/3$	$1/2$	135°
$A_0C_1A_2$	24	1	$4/3$	$11/3$	$1/3$	125°15'
$(C_0A_1C_2)$						
$A_0C_1A_3$	48	1	$8/3$	$11/3$	0	90°
$(C_0A_1C_3)$	24	1	$8/3$	$19/3$	$2/3$	144°44'

^a Размеры сторон треугольников приведены в единицах расстояния между двумя ближайшими соседями в треугольнике; θ — угол между R_{ab} и R_{ac} .

число в расчете на один ион. Значения сторон треугольников R_{ab} , R_{ac} и R_{bc} выражены в единицах наименьшего расстояния R в треугольнике, а θ — угол между R_{ab} и R_{ac} . Например, набор $A_0C_1A_2$ обозначает треугольник, образованный центральным анионом, катионом из первой оболочки и анионом из второй оболочки.

Из таблиц видно, что первые два типа совокупностей из трех атомов у решетки типа NaCl и первые три типа совокупностей из трех атомов у решетки типа CsCl образуют равнобедренные треугольники. Все оставшиеся треугольники разносторонние. Что касается вклада в энергию, обусловленного взаимодействиями между ионами таких неравнобедренных треугольников, то для специального случая, когда $\gamma = 1$, мы установили, что этот вклад мал и имеет один и тот же порядок величины в обеих структурах. Более того, вклады от разных треугольников имеют тенденцию уравниваться в любой из решеток вследствие свойств симметрии трехчастичных взаимодействий. Это оправдывает проведение анализа стабильности кристаллов на основе рассмотрения только равнобедренных треугольников.

Чтобы сравнить стабильность решеток типа NaCl и CsCl, просуммируем энергию трехчастичных взаимодействий по всему кристаллу, состоящему из N анионов и N катионов в обеих структурах. При этом мы рассмотрим равнобедренные треугольники, образованные центральным ионом и двумя ионами из первых двух оболочек окружения в решетке типа NaCl и из первых трех оболочек окружения в решетке типа CsCl.

Основные результаты можно сформулировать в следующем виде:

1. Трехчастичные взаимодействия между ионами, сгруппированными в треугольники таким образом, что два иона находятся по отношению к третьему в первой ближайшей оболочке ($A_0C_1C_1$ и $C_0A_1A_1$), увеличивают силы притяжения в каждой из структур. Однако вклад энергии трехчастичных взаимодействий больше в решетке типа CsCl. Поэтому существование указанных треугольников делает более предпочтительной решетку типа CsCl.

2. Трехчастичные взаимодействия между ионами, сгруппированными в треугольники с участием двух ионов из оболочки второго окружения ($A_0A_2A_2$ и $C_0C_2C_2$) в решетке типа NaCl или с участием двух ионов из оболочек второго или третьего окружения ($A_0A_2A_2$, $C_0C_2C_2$, $A_0A_3A_3$, $C_0C_3C_3$) в решетке типа CsCl, увеличивают силы отталкивания в каждой из структур. Однако вклад энергии трехчастичных взаимодействий меньше (менее отталкивательный) в решетке типа NaCl. Таким образом, эти типы треугольников благоприятствуют решетке типа NaCl.

3. Когда размеры ионов становятся все более разными, т. е. когда увеличивается параметр γ , трехчастичные взаимодействия между центральным ионом и двумя ионами из оболочек *следующего* за ближайшим окружения центрального иона начинают играть значительно бóльшую роль по сравнению с взаимодействиями с участием двух ионов из первого окружения.

Теперь сравнению стабильности решеток типа NaCl и CsCl можно подвести итог (результаты такого сравнения приведены в табл. 18): разность энергий δE решеток кристаллов *положительна*, если более стабильна решетка типа NaCl, и *отрицательна*, если более стабильна решетка типа CsCl. В табл. 18 приведены также вычисленные значения давлений перехода P_t (вычисл.), соответствующие им величины Борна — Майера — Якоба

Таблица 18

Разность энергий δE решеток типа CsCl и NaCl у галогенидов щелочных металлов

Галогениды	b	δE , ккал/моль	P_t (вычисл.), кбар	P_t (БМ), кбар	P_t (эксп.), кбар
LiF	0,6	33,3	1,060	300	—
NaF	0,6	7,5	158	200	—
KF	0,6	6,0	83	88	—
RbF	0,4	2,2	25	68	9—15 ^a
CsF	0,4	3,2	31	35	(не набл.)
LiCl	0,6	14,4	221	140	—
NaCl	0,6	8,1	95	74	—
KCl	0,5	2,1	18	74	19,6
RbCl	0,5	1,05	7,7	39	4,9
CsCl	0,4	-0,6	—	(не вычисл.)	—
LiBr	0,6	11,0	140	105	—
NaBr	0,6	7,8	78	53	—
KBr	0,5	2,3	17	59	18
RbBr	0,5	0,94	6,1	30	4,5—5,0
CsBr	0,4	-0,82	—	(не вычисл.)	—
LiI	0,6	6,9	67	68	—
NaI	0,6	5,7	44	44	—
KI	0,6	2,8	17	49	17,85
RbI	0,5	0,9	4,8	22	4,0
CsI	0,4	-0,95	—	(не вычисл.)	—

^a См. работу [21]. Авторы этой работы сообщают о новых экспериментах с фторидом цезия.

P_t (БМ) и экспериментальные значения P_t (эксп.). Результаты для кристаллов RbF_4 и CsF были сообщены недавно Пьермарини и Вейром [30].

Из табл. 18 непосредственно следует, что в приближении трехчастичных обменных взаимодействий между ионами решетки *проблема стабильности кристаллов галогенидов щелочных металлов получает в основном количественное обоснование*. В частности, указанная теория позволяет объяснить стабильность решеток типа $CsCl$ в кристаллах хлорида, бромиды и иодида цезия. Более того, теория позволяет вычислить величины давлений экспериментально наблюдаемых переходов между решетками типа $NaCl$ и $CsCl$.

Из рассмотрения параметра b , характеризующего среднее значение соотношения между энергиями взаимодействия парного типа первого и второго порядков в треугольниках из трех ближайших соседей, видно, что параметр b изменяется регулярно и это изменение одинаково у всех галогенидов щелочных металлов. Предельные значения параметра, равные 0,6 и 0,4, можно объяснить, используя аналогию между потенциальными функциями атомов инертных газов. Чтобы показать чувствительность полученных результатов к изменению параметра b , возьмем $b = 0,5$ вместо $b = 0,6$ для фторида и иодида калия. Тогда значения E , P_t изменятся до 3,8 ккал/моль, 53 кбар и 2,2 ккал/моль, 13,5 кбар соответственно для каждого галогенида.

Относительная величина полной энергии трехчастичных взаимодействий (по отношению к энергии стабильной решетки) заключена в пределах между $-1,6$ и $+3,3\%$ у фторидов, $-2,8$ и $+3,6\%$ у хлоридов, $-2,2$ и $+3,5\%$ у бромидов, $-2,6$ и $+2,3\%$ у иодидов. Полная энергия парного отталкивания составляет 7–18% энергии решетки, что хорошо согласуется с теорией Борна — Майера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer L., Garrett C. S., Haasen P., J. Chem. Phys., 40, 2744 (1964).
2. Pollack G. L., Revs. Mod. Phys., 36, 748 (1964).
3. Kihara T., Koba S., J. Phys. Soc. Japan, 7, 348 (1952).
4. Kihara T., Rev. Mod. Phys., 25, 831 (1953).
- 5a. Barron T. H. K., Domb C. S., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 227, 447 (1955).
- 5b. Onsager L., неопубликованные данные.
- 6a. Jansen L., Dawson J. M., J. Chem. Phys., 22, 1619 (1954).
- 6b. Jansen L., Dawson J. M., J. Chem. Phys., 23, 482 (1955).
7. Wallace D. C., Phys. Rev., 133, A153 (1964).
8. Cuthbert J., Linnett J. W., Trans. Faraday Soc., 54, 617 (1958).
9. Linnett J. W., Pöe A. J., Trans. Faraday Soc., 47, 1033 (1951).
10. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Chapter 4, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960, p. 128–130; имеется русский пере-

вод первого издания: Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.

11. Kihara T., J. Phys. Soc. Japan, 15, 1920 (1960).
12. Knox R. S., Reilly M. H., Phys. Rev., 135, A166 (1964).
13. Евдокимова В. В., Верещагин Л. Ф., Физ. тв. тела, 4, 1965 (1963).
14. Борн М., Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
15. Tosi M., Fumi F. G., Phys. Chem. Solids, 23, 359 (1962).
16. Axilrod B. M., Teller E., J. Chem. Phys., 11, 299 (1943).
- 17a. Axilrod B. M., J. Chem. Phys., 17, 1349 (1949).
- 17b. Axilrod B. M., J. Chem. Phys., 19, 719, 724 (1951).
18. Graber H. W., Present R. D., Phys. Rev. Letters, 9, 247 (1962).
19. Sherwood A. E., Prausnitz J. M., J. Chem. Phys., 41, 413, 429 (1964).
20. Rosen P., J. Chem. Phys., 21, 1007 (1953).
21. Shostak A., J. Chem. Phys., 23, 1808 (1955).
22. Jansen L., Phys. Rev., 125, 1798 (1962).
- 23a. Löwdin P. O., A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals, Almqvist and Wiksell, Uppsala, Sweden, 1948.
- 23b. Löwdin P. O., Phil. Mag. Suppl., 5, 1 (1956).
24. Jansen L., McGinnies R. T., Phys. Rev., 104, 961 (1956).
- 25a. Jansen L., Phil. Mag., 8, 1305 (1963).
- 25b. Jansen L., Zimering S., Phys. Letters, 4, 95 (1963).
26. Jansen L., Phys. Rev., 135, A1292 (1964).
27. Zimering S., J. Math. Phys., 6, 336 (1965).
28. Lombardi E., Jansen L., Phys. Rev., 136, A1011 (1964).
29. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, ИЛ, М., 1963.
30. Piermarini G. J., Weir C. E., J. Chem. Phys., 37, 1882 (1962).

III-4. Электроны в металлах

Л. Онзагер

1. Введение

Квантовая теория металлов характеризуется двумя основными особенностями. Во-первых, это теория фермионов, движущихся в периодическом поле. В этом аспекте удастся объяснить не только наличие или отсутствие свободно движущихся электронов в твердых телах, но и распределение по импульсам электронов в металле. Во-вторых, теория учитывает корреляцию между электронами в условиях их непрерывного ускорения, причем оказывается необходимым принимать во внимание экранирование электрических сил.

2. Кристаллические решетки

Свойство периодичности кристалла описывается посредством введения трансляционной решетки

$$\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1)$$

где n_1, n_2, n_3 — любой набор трех целых чисел. Наименьший повторяющийся единичный элемент кристалла называется ячейкой, которая условно представляет собой параллелепипед, натянутый на примитивный набор периодов трансляции ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) и имеющий объем Δ ,

$$\Delta = ([\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] \cdot \mathbf{a}_3), \quad (2)$$

Любой набор трех периодов, отвечающий ячейке с наименьшим объемом, является примитивным набором. Решетка определяет дискретную коммутативную группу симметрии. Кроме трансляций, кристалл может обладать также другими элементами симметрии, и не всегда удастся установить примитивный набор трансляций, выражающий полную симметрию кристалла; однако это неудобство исчезает, если рассматривать всю решетку кристалла в целом.

Ячейка может содержать один или несколько атомов, причем несколько атомов в нее может входить, даже если все атомы эквивалентны относительно полной группы симметрии кристалла. Например, простая гексагональная ячейка в плотноупакованной

гексагональной структуре содержит два атома, так как расположение соседей относительно каждого отдельного атома не симметрично. По этой же причине гранецентрированная кубическая ячейка структуры алмаза также содержит два атома. Квадратично интегрируемая функция, удовлетворяющая условию периодичности,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) \quad (3)$$

может быть разложена в ряд Фурье вида

$$f(\mathbf{r}) = \sum c_{\mathbf{b}} e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})}, \quad (4)$$

где векторы \mathbf{b} , образующие так называемую обратную решетку, связаны с \mathbf{a} соотношением

$$(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_k) = \delta_{jk}. \quad (5)$$

Явное построение \mathbf{b} основывается на формулах вида

$$\mathbf{b}_1 = [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] / \Delta, \quad (6)$$

причем, согласно (5), ячейка обратной решетки имеет объем, равный

$$([\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2] \cdot \mathbf{b}_3) = 1/\Delta. \quad (7)$$

3. Зонная теория электронных орбиталей [1—3]

Решения уравнения Шрёдингера для частицы в поле периодического потенциала

$$\begin{aligned} \{p^2/2m + V(\mathbf{r})\} \psi &= W\psi, \\ V(\mathbf{r} + \mathbf{a}) &= V(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (8)$$

можно классифицировать по представлениям абелевой группы симметрии посредством

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (9)$$

Последнее соотношение можно также переписать в другом виде

$$\begin{aligned} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= e^{2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} U_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \\ U_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{a}) &= U_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (10)$$

Условие (10) в сочетании с выражением (8) определяет задачу о собственных значениях эрмитового оператора для единичной ячейки; таким образом, мы получаем возможность построения дискретного набора состояний, образующих последовательность с неубывающими значениями энергий

$$W_1(\mathbf{k}) \leq W_2(\mathbf{k}) \leq \dots \leq W_n(\mathbf{k}) \leq \dots \quad (11)$$

Набор состояний $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ со всеми возможными значениями \mathbf{k} называется n -й зоной. При этом \mathbf{k} пробегает значения только в пределах одной ячейки обратной решетки. Дело в том, что, поскольку произведение $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$ всегда является целым числом, условие вида (9) не нарушается при замене \mathbf{k} на $\mathbf{k} + \mathbf{b}$.

При преобразовании (10) волновой функции (8) вектор \mathbf{k} входит как аналитический параметр.

Из изложенного следует, что функция $W_n(\mathbf{k})$ является непрерывной и периодической функцией \mathbf{k} в ячейке обратной решетки (т. е. в зоне); более того, она является аналитической во всех областях, где выполняется условие

$$W_{n-1}(\mathbf{k}) < W_n(\mathbf{k}) < W_{n+1}(\mathbf{k}). \quad (12)$$

При задании состояний импульс в кристалле

$$\mathbf{P} = 2\pi\hbar\mathbf{k} \quad (13)$$

играет почти ту же самую роль, что и обычный импульс свободных частиц. В частности, для кристалла, содержащего N ячеек, каждая зона содержит ровно N состояний с определенной ориентацией спина и допустимые значения \mathbf{k} равномерно распределены в ячейках обратной решетки.

Строго говоря, зона из $2N$ спин-орбиталей должна расщепляться на две зоны из N состояний при любом заметном спин-орбитальном взаимодействии; указания на существование такого расщепления действительно имеются, но мы его ввиду малости все же не будем учитывать.

В динамике волновых пакетов импульс в кристалле также играет роль, весьма аналогичную роли обычного импульса. Так, внешняя сила \mathbf{F} вызывает ускорение соответственно уравнению

$$d\mathbf{P}/dt = \mathbf{F}, \quad (14)$$

и групповая скорость \mathbf{v}_g дается формулой, полностью аналогичной формуле гамильтоновских уравнений,

$$\delta W(\mathbf{k}) = (\mathbf{v}_g \cdot \delta \mathbf{k}). \quad (15)$$

При этом, конечно, сильные локальные возмущения, очевидно, могут приводить к эффектам, не описываемым формулами (14) и (15).

Ясно, что четное число $(2n)$ электронов в ячейке достаточно для заполнения первых n зон. Заполнение произойдет при отсутствии перекрывания n -й и $(n+1)$ -й зон (если не учитывать термических возбуждений). В таком случае «ускорение», описываемое выражением (14), полностью снимается вследствие принципа Паули; электроны могут только переставляться между

занятыми состояниями без каких-либо наблюдаемых физических эффектов. Соответствующая модель хорошо описывает диэлектрики.

Напротив, если уровни энергии расположены так, что имеет место лишь частичное заполнение одной или нескольких зон на вершине фермиевского распределения, то ускорение в соответствии с формулой (14) будет приводить к реальным физическим эффектам.

При построении электронных орбиталей, удовлетворяющих выражению (9), мы можем исходить из двух крайних точек зрения. Приближение сильной связи основывается на атомных орбиталях $\psi_A(\mathbf{r})$, через которые выражаются орбитали кристалла:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \text{const} \cdot \sum_{\mathbf{a}} e^{2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})} \psi_A(\mathbf{r} - \mathbf{a}), \quad (16)$$

где нормировочный множитель может ввиду перекрывания несколько отличаться от $N^{-\frac{1}{2}}$, но имеет тот же порядок величины. Если ячейка содержит более одного атома, различным положениям отвечают различные нормировочные множители и даже различные орбитали. Соответствующая процедура полностью аналогична обычному построению молекулярных орбиталей, только здесь *вся кристалл* трактуется как одна молекула. Энергия $W(\mathbf{k})$ изменяется в зоне в пределах, допускаемых перекрыванием атомных орбиталей с полями и орбиталями соседних атомов. При этом подобные изменения для сильно связанных электронов малы, так что, например, рентгеновские спектры сохраняют резкую структуру и остаются почти такими же, как и у свободных атомов. На вершине фермиевского распределения относительно отдаленные *d*- и *f*-орбитали вызывают появление зон с более узким интервалом энергий, чем зоны, отвечающие *s*- и *p*-состояниям; ввиду этого соответствующие металлы имеют довольно большой набор термических достижимых уровней возбуждения и их электронные удельные теплоемкости сравнительно велики. Велики также их магнитные восприимчивости, причем, очевидно, важную роль играют обменные эффекты; как хорошо известно, железо, кобальт, никель и некоторые лантаниды обладают ферромагнетизмом [4].

Так же как и в квантовой механике молекул, *s*- и *p*-орбитали, как правило, модифицируются из-за взаимодействий между атомами и часто происходит существенная гибридизация. В этом случае мы встречаемся с наиболее быстрыми, наиболее свободно движущимися электронами и становится удобным рассматривать их просто как свободные частицы, движение которых лишь модифицируется относительно слабыми, более или менее локальными

взаимодействиями с атомными оболочками. Свободно движущиеся частицы обладают только кинетической энергией

$$W_0(\mathbf{k}) = (2\pi\hbar\mathbf{k})^2/2m. \quad (17)$$

Возмущение периодическим полем

$$V = \sum V_{\mathbf{b}} e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})} \quad (18)$$

связано с переходами

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}.$$

В первом порядке теории возмущений должно выполняться условие

$$\mathbf{k}^2 = (\mathbf{b} - \mathbf{k})^2, \quad (19)$$

которое эквивалентно заданию средней плоскости между начальном координат $\mathbf{k} = 0$ и точкой $\mathbf{k} = \mathbf{b}$ в обратной решетке \mathbf{b} . Таким образом, волновые функции свободных частиц с волновыми числами \mathbf{k} и $\mathbf{b} - \mathbf{k}$ объединяются, образуя два состояния с энергиями

$$W(\mathbf{k}) = (2\pi\hbar\mathbf{k})^2/2m \pm V_{\mathbf{b}}, \quad (20)$$

относящимися к последовательным зонам. В нижней зоне внутренние окрестности \mathbf{k} и $\mathbf{k} - \mathbf{b}$ соединяются; внешние окрестности соединяются при этом с верхней зоной. Электрон с энергией, попадающей в промежуток между уровнями (20), будет претерпевать брэгговское отражение; согласно условию (20), расположение соответствующих интервалов будет, очевидно, зависеть от сохраняющейся компоненты волнового вектора, перпендикулярной \mathbf{b} .

В связи с изложенным отметим, что каждой зоне электронных состояний отвечают различные брэгговские отражения. Нижняя зона окружает полиэдр объемом $\frac{1}{\Delta}$ и с центром в точке $\mathbf{k} = 0$; каждая следующая зона составляется из отдельных кусков, имеющих в сумме объем $\frac{1}{\Delta}$ и аналитически связанных соответственно действию возмущающего потенциала V .

Взаимодействие валентных электронов с положительными ионами металла нельзя просто выразить с помощью введения локальных потенциалов, поскольку весьма важную роль играют обменные эффекты. Эти эффекты можно, однако, учесть посредством ортогонализации плоских волн к волновым функциям занятых орбиталей атомных оболочек; причем получается весьма близкое к действительности описание реальных металлов.

В результате развития теории примерно за последние пятнадцать лет мы имеем в распоряжении разнообразные экспериментальные методы, которые позволяют получать довольно подроб-

ную информацию о виде фермиевской поверхности для набора занятых состояний в k -пространстве. Наиболее важным из этих методов, по-видимому, остается измерение осцилляции диамагнетизма в магнитном поле при низких температурах (причем периоды осцилляций обратно пропорциональны экстремальным сечениям фермиевской поверхности). Дополнительную информацию дают также взаимодействия с электромагнитными или звуковыми волнами, особенно в магнитных полях. Получающиеся результаты чаще всего хорошо согласуются с описанными выше довольно простыми теориями.

Фермиевские поверхности щелочных металлов оказались имеющими вид слегка деформированных сфер с объемом, равным половине объема ячейки обратной решетки [5, 6]. У меди, серебра и золота соответствующая деформация более велика; многосвязные фермиевские поверхности соединены при этом шейками [7], тянущимися вдоль границы зоны по направлениям (111). У металлов высшей валентности обычно встречается несколько незаполненных зон весьма сложной формы. У полуметаллов, таких, как висмут или графит, часто встречаются малые «протоки» из почти заполненной зоны в дно следующей за ней зоны.

В данном пункте изложения следует упомянуть, что в задаче собственных значений могут иметь место случаи естественного вырождения, обусловленного симметрией k -пространства. Если соответствующая группа симметрии некоммутативна, то она будет иметь по крайней мере одно представление неединичной размерности, и состояния, входящие в это представление, будут обязательно составлять вырожденный набор. Характерным следствием является то, что пара соседних зон остается связанной вдоль одной линии касания в трехмерном пространстве. Известны также случаи, когда наличие и расположение линий контакта определяется частично симметрией и частично другими количественными характеристиками модели.

Металлический характер графита обусловлен наличием пары линий контакта вдоль гексагонального направления. Если рассмотреть двухмерный слой графита, то его ячейка представляет шестиугольник, содержащий ровно $2N$ электронов на атом. Два эквивалентных брэгговских отражения пересекаются в каждом углу; одной точке симметрии соответствует набор $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$, $\left(-\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$, $\left(\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}\right)$, а другой — эквивалентный набор $\left(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right)$ и т. д. Благодаря отрицательному знаку формфактора брэгговского отражения основные состояния в точках симметрии относятся к двухмерному представлению, так что плос-

кий слой графита отвечает полупроводнику с энергетической щелью. Наложение слоев графита вызывает некоторое изменение энергии вдоль c -оси. В результате в металле две отдельные части фермиевской поверхности окружают включенные полости в первой зоне, а две другие части окружают области занятых состояний во второй зоне [8].

Основные свойства модели, в том числе характер электропроводности и зависимость удельной теплоемкости от температуры, обусловлены главным образом существованием фермиевской поверхности. Соответствие между предсказываемыми и наблюдаемыми свойствами позволяет предположить, что кулоновское взаимодействие между электронами не должно существенно менять распределение и общий характер орбиталей вблизи фермиевской поверхности, хотя это и не строго доказано [9].

4. Корреляции в электронном газе

До сих пор наше рассмотрение металлов ограничивалось обсуждением хартри-фоковской теории твердых тел вообще. Если попытаться оценить влияние кулоновского взаимодействия между электронами металла с помощью обычной теории возмущений, то результат из-за наличия низколежащих возбужденных состояний и дальнедействующего характера кулоновских сил будет расходящимся. В действительности из-за электростатического экранирования кулоновские силы вызывают лишь конечный суммарный эффект; в связи с этим для последовательного решения рассматриваемой проблемы экранирование необходимо учитывать с самого начала расчета.

До настоящего времени много попыток было посвящено работе с упрощенной моделью, в которой периодическое распределение положительных ядер или ионов заменяется на равномерное распределение положительного заряда $\left(\frac{Ne}{\Omega}\right)$. Локальный электростатический потенциал ϕ в этом случае связан с положением частиц уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi e \left\{ (N/\Omega) - \sum \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\}, \quad (21)$$

и электростатическая энергия равна

$$V = -\frac{1}{2} e \sum_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j} \lim \{ (e/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) + \phi(\mathbf{r}) \}. \quad (22)$$

В данной области часто используют атомные единицы, в которых $\hbar = 1$; в качестве единицы расстояния берется борковский

радиус

$$a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,529 \text{ \AA}$$

и энергия измеряется в ридбергах. Отнесенный к одному электрону объем $\frac{\Omega}{N}$ задается характеристическим радиусом r_s

$$\Omega/N = (4\pi/3) r_s^3. \quad (23)$$

В указанных единицах радиус фермиевской сферы равен

$$p_0 = (9\pi/4)^{1/3} / r_s = 1,92 / r_s, \quad (24)$$

что составляет

$$p_0 = 3,64 / r_s \text{ \AA}^{-1} \quad (24a)$$

(в обратных ангстремах). Максимальная кинетическая энергия электрона равна

$$\varepsilon_F = 3,68 / r_s^2, \quad (25)$$

а средняя кинетическая энергия составляет $3/5$ этой величины

$$\varepsilon_K = 2,21 / r_s^2. \quad (26)$$

В данной модели полный набор трансляций образует непрерывную группу симметрии, так что опять удобно использовать фурье-преобразование плотности

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \Omega^{-1} \sum \rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (27)$$

$$\rho_{-\mathbf{q}}^+ = \rho_{\mathbf{q}} = \sum e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

и потенциалы

$$\varphi_{\mathbf{q}} = (4\pi e^2 / q^2) \rho_{\mathbf{q}}. \quad (28)$$

В приведенных обозначениях потенциальная энергия

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \lambda_{\mathbf{q}} (\rho_{\mathbf{q}}^+ \rho_{\mathbf{q}} - N), \quad (29)$$

где

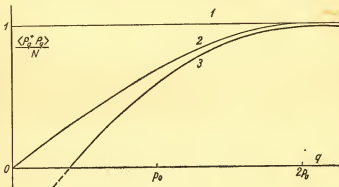
$$\lambda_{\mathbf{q}} = 4\pi e^2 / q^2 \Omega, \quad (30)$$

получается из фурье-преобразования кулоновского взаимодействия. Общая формула (29) в действительности пригодна для описания любых парных взаимодействий, для которых существует преобразование Фурье.

Член N , вычитаемый в формуле (29), отвечает просто флуктуации фурье-преобразования плотности при случайном распределении N частиц; соответствующий вклад в V в каждом слагаемом представляет ту часть собственной энергии электрона, которая входит в данную компоненту Фурье. Полная собственная энергия при этом, естественно, бесконечна; однако ее изменения,

связанные с обменными и корреляционными эффектами, дают конечный вклад в энергию взаимодействия.

Хартри-фоковская энергия системы, кроме фермиевской энергии (26), включает обменную энергию, возникающую из-за того, что флуктуации плотности подавляются в соответствии с требованиями фермиевской статистики для всех значений импульса q , меньших диаметра фермиевской сферы. Остающаяся флуктуация равна числу частиц внутри заполненной фермиевской сферы,



Р и с. 23. Ход флуктуации плотности в зависимости от волнового числа.

1 — в приближении хаотических фаз; 2 — по Хартри — Фоку; 3 — во втором порядке теории возмущений.

могущих перейти в незаполненное возбужденное состояние при передаче им импульса q . Простой подсчет приводит к следующему выражению для среднего значения (см. рис. 23):

$$\begin{aligned} (\rho_q^+ \rho_q)_{00} / N &= [3 - (q/2p_0)^2] q/4p_0 = \\ &= 1 - [1 - (q/2p_0)^2] [1 + (q/4p_0)] \quad (q < 2p_0), \quad (31) \\ (\rho_q^+ \rho_q)_{00} / N &= 1 \quad (q > 2p_0). \end{aligned}$$

Получающаяся полная энергия, отнесенная к одной частице, равна

$$\epsilon_{обм} = -0,916/r_s \text{ (ридберг)}. \quad (32)$$

Расчет корреляционной энергии наиболее удобно производить с использованием вторичного квантования, которое часто предпочитают также применять и при выводе формулы (31). Введем операторы $a_{p\sigma}^+$, $a_{p\sigma}$ порождения и уничтожения фермионов, удов-

летворяющие следующим коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} [a_{p\sigma}, a_{p'\sigma'}]_+ &= [a_{p\sigma}^+, a_{p'\sigma'}^+]_+ = 0, \\ [a_{p\sigma}, a_{p'\sigma'}^+]_+ &= \delta_{pp'} \delta_{\sigma\sigma'}, \end{aligned} \quad (33)$$

где

$$[a, b]_+ = ab + ba.$$

В случае использования фокских детерминантов оператор порождения добавляет строку снизу детерминанта; оператор уничтожения, напротив, после необходимой перегруппировки убирает строку из указанного положения. С помощью операторов (33) определение (27) можно записать в виде

$$\rho_{-q}^+ = \rho_q = \sum_{p, \sigma} a_{p-q}^+ \cdot \sigma a_{p\sigma} = \sum_{p, \sigma} a_{p\sigma}^+ a_{p+q, \sigma}, \quad (34)$$

где сумма охватывает все соответствующие спин-орбитали. Член

$$\rho_q^+ \rho_q = \rho_{-q} \rho_q$$

в операторе (29) индуцирует переходы электронов из состояний внутри фермиевской сферы в незаполненные внешние состояния

$$(p\sigma, p'\sigma') \rightarrow (p+q\sigma, p'-q\sigma'), \quad (35a)$$

причем, если $\sigma' \neq \sigma$, никакой другой член не вызывает такого перехода, и его матричный элемент равен λ_q . Однако, если два электрона имеют одинаковую ориентацию спина, та же пара конечных состояний может получиться согласно схеме

$$(p'\sigma, p\sigma) \rightarrow (p+q\sigma, p'-q\sigma) \quad (35b)$$

при передаче импульса

$$q' = p + q - p',$$

причем матричный элемент равен $(\lambda_q - \lambda_{q'})$. Энергии невозмущенных уровней равны просто кинетическим энергиям $\frac{p^2}{2m}$, и (невозмущенные) энергии возбуждения составляют

$$\omega_{pq} = [(p+q)^2 - p^2]/2m = [2(p \cdot q) + q^2]/2m. \quad (36)$$

При этом в случае общего закона сил энергия возмущения второго порядка равна

$$\begin{aligned} \epsilon_a^{(2)} &= \epsilon_a^{(2)} + \epsilon_b^{(2)}, \\ \epsilon_a^{(2)} &= - \sum_{pp'\sigma\sigma'} \lambda_q^2 / (\omega_{pq} + \omega_{p'q}), \\ \epsilon_b^{(2)} &= \sum_{pp'\sigma} \lambda_q \lambda_{q'} / (\omega_{pq} + \omega_{p'q}). \end{aligned} \quad (37)$$

Суммы охватывают все состояния, для которых

$$p^2 < p_0^2 < (p+q)^2.$$

В связи с этим отметим, что изменение второго порядка потенциальной энергии равняется $2\epsilon^{(2)}$, поскольку невозмущенное состояние имеет только кинетическую энергию. Детально изменения в корреляции положений могут быть подсчитаны из величин

$$\partial \epsilon^{(2)} / \partial \lambda_q = (\rho_q^+ \rho_q - N)_{\text{ср}}. \quad (38)$$

При подстановке формулы кулоновского взаимодействия (30) в выражение (37) мы получаем выражение для $\epsilon_b^{(2)}$ через сходящийся интеграл

$$\begin{aligned} \epsilon_b^{(2)} &= \frac{3}{16\pi^5} \int_{|p| < 1} \frac{d^3 q}{q^2} \int_{|p_1+q| > 1} \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(q+p_1+p_2)^2 [q^2+q(p_1+p_2)]} = \\ &= \frac{1}{3} \ln 2 - (3/2\pi^2) \zeta(3) = 0,04836. \end{aligned} \quad (39)$$

Однако если кулоновское взаимодействие подставить в нашу формулу для $\epsilon_a^{(2)}$, то мы получим

$$\epsilon_a^{(2)} = \int \omega(q) d^3 q,$$

где при малых q

$$\omega(q) = (1 - \ln 2)/2\pi^2 q^3,$$

так что интеграл логарифмически расходится. Соответствующее поведение флуктуаций плотности показано на рис. 23. Если заменить на ноль все получающиеся при расчете отрицательные значения рассматриваемой существенно положительной величины, то мы приходим к результату вида

$$\epsilon_a^{(2)} = (2/\pi^2) (1 - \ln 2) \ln r_s + C. \quad (40)$$

Гелл-Мани и Брукнер [10] показали, что выражение (40) действительно верно с точностью до $O(1)$, причем им удалось впервые подсчитать точное значение постоянной C . Гелл-Мани и Брукнер использовали формальное суммирование расходящихся степенных рядов, но Савада [11] показал, что в этом нет необходимости. Среди всех опубликованных вариантов вывода едва ли можно найти более простой и ясный, чем вывод Венцеля [12].

Во всех вариантах применялось приближение хаотических фаз при определении ϵ_a ; при этом значение возмущений $\epsilon_b^{(2)}$ просто прибавляется. В данном приближении каждая пара фурье-компонент взаимодействия подсчитывается так, как если бы остальные компоненты отсутствовали. Получающаяся задача о собственных значениях решается без каких-либо дальнейших приближений (не считая пренебрежения всеми эффектами порядка $\frac{1}{N}$). Сохраняются основные особенности электростатического экранирования: флуктуации плотности подавляются до малых значений,

оставаясь положительными. При таком подходе операторы

$$\begin{aligned} c_{pq} &= a_p^* a_{p+q}, \\ c_{pq}^* &= a_{p+q}^* a_p \end{aligned} \quad (41)$$

можно трактовать как операторы поглощения и испускания бозонов, поскольку число одновременных возбуждений, хотя и не обязательно мало само по себе, все же составляет, видимо, лишь небольшую долю общего возможного числа. Соответственно потенциальную энергию можно представить в виде

$$V = \lambda_q C_q^* C_q + \text{const}, \quad (42)$$

где

$$C_{-q}^* = C_q = \sum_p (c_{pq} + c_{-p, -q}^*)$$

и соответствующая область p определяется ограничениями

$$p < p_0^2 < (p+q)^2. \quad (43)$$

Возможность различных ориентаций спина учитывается просто путем удвоения набора, отвечающего условиям (43). Коммутаторы кинетической и потенциальной энергии с операторами (41) равны соответственно

$$\begin{aligned} [V, c_{pq}^*] &= \lambda_q C_q^*, & [V, c_{pq}] &= -\lambda_q C_q, \\ [H_K, c_{pq}^*] &= \omega_{pq} c_{pq}^*, & [H_K, c_{pq}] &= -\omega_{pq} c_{pq}. \end{aligned} \quad (44)$$

При этом избыточная кинетическая энергия над фермиевской энергией всей системы равна просто

$$-(\text{const}) + H_K = \sum_p \omega_{pq} c_{pq}^* c_{pq}, \quad (45)$$

что в сочетании с выражением для потенциальной энергии (42) дает гамильтониан, отвечающий набору осцилляторов с квадратичной недиагональной связью. Это позволяет построить с помощью простых операций резольвенту соответствующей классической задачи и с ее помощью секулярную функцию

$$\Phi_q(v^2) \equiv 1 + 2\lambda_q \sum_p \omega_{pq} (\omega_{pq}^2 - v^2)^{-1} \equiv \Pi(v_{pq}^2 - v^2) / \Pi(\omega_{pq}^2 - v^2), \quad (46)$$

где ω_p задает набор невозмущенных, а v_p — набор возмущенных «частот». Для нас представляет интерес сдвиг уровня основного состояния, индуцированный возмущением (42); он равен величине

$$\Delta E_q = \frac{1}{2} \sum_p (v_{pq} - \omega_{pq}), \quad (47)$$

которая определяется с помощью контурного интегрирования

$$\Delta E_q = (-i/4\pi) \int \xi^{1/2} d\Phi_q(\xi)/\Phi_q(\xi), \quad (48)$$

или

$$\Delta E_q = (i/4\pi) \int dv \ln \Phi_q(v^2). \quad (49)$$

Определенная таким образом величина ΔE_q включает как обменную энергию, так и некоторую часть электронной собственной энергии. Последняя отвечает первому члену разложения $\ln \Phi_q(v^2)$ по степеням λ_q ; каждый n -й член такого разложения дает, очевидно, член энергии n -го порядка теории возмущений в схеме метода случайной фазы. Соответственно

$$\sum_{n=2}^{\infty} \varepsilon_a^{(n)} \cong \varepsilon_a = \sum_q (i/4\pi) \int dv [1 - \Phi_q(v^2) + \ln \Phi_q(v^2)]. \quad (50)$$

При малых q степенной ряд по λ_q будет расходиться, но результат, представленный в виде интеграла, остается справедливым. При использовании ряда дальнейших приближений, оправданных в пределе высоких плотностей (малых r_s), получаем

$$\varepsilon_a = 0,0622 \ln r_s - 0,1418,$$

или, добавляя $\varepsilon_b^{(2)}$,

$$\varepsilon_{\text{корр}} = 0,0622 \ln r_s - 0,0934. \quad (51)$$

Для того чтобы подсчитать члены порядка $r_s \ln r_s$ и выше, нужен более сложный расчет. В этом направлении проделана определенная работа, но вопрос о сходимости остается открытым. Асимптотическая формула (51) не дает разумных оценок при $r_s > 1$, в то время как плотностям металлов отвечают обычно r_s , лежащие в интервале $2 < r_s < 5$. Более существенны некоторые качественные выводы из учета многочастичных состояний, участвующих в динамическом экранировании кулоновских сил. Прежде всего, в то время как возмущение хартри-фоковских состояний должно вызывать перемещение в состояния с более высокой энергией вне сферы ранее заполненных состояний, фермиевская поверхность по-прежнему определяется скачком плотности заселенности. Более того, оказывается, что число состояний, окруженных фермиевской поверхностью, остается инвариантным. При высоких плотностях (слабых взаимодействиях) изменения заселенности малы даже на фермиевской поверхности, так что метод хаотических фаз является самосогласованным.

Набор возбужденных состояний остается эквивалентным набору состояний для идеального газа; групповые скорости изменяются

весьма умеренно. Как возбужденные электроны, так и дырки окружаются другими экранирующими электронами; временная постоянная соответствует периоду классических плазменных осцилляций. Указанные возбуждения могут распадаться, возбуждая в свою очередь пары; однако для возбуждений низкой энергии это маловероятно, и их времена жизни в действительности обратно пропорциональны квадрату расстояния до фермиевской поверхности. Во многих отношениях ввиду экранирования кулоновские и близкодействующие силы между фермионами дают сравнимые эффекты [13].

С целью выполнения количественных вычислений для конкретных металлов следует разработать усовершенствованные методы расчета, эффективные при меньших плотностях, и учесть периодическое поле кристаллической решетки. Но качественная картина взаимодействия электронов вряд ли изменится после дальнейших уточнений по сравнению с получающейся в идеализированной модели электронного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, ИЛ, М., 1963.
2. Wannier G. H., Elements of Solide State Theory, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1959.
3. Raines S., The Wave Mechanics of Electrons in Metals, North Holland Publishing, Amsterdam, 1961.
4. Mott N. F., Adv. Phys., 13, 325 (1964).
5. Chambers R. G., Jones B. K., Proc. Roy. Soc. (London), A270, 417 (1962).
6. Fawcett E., Adv. Phys., 13, 139 (1964).
7. Shoenberg D., Proc. Phys. Soc. (London), 79, 1 (1962).
8. Soule D. E., McClure J. W., Smith L. B., Phys. Rev., 134, A453 (1964).
9. Harrison W. A., Webb M. B., Eds., The Fermi Surface (Report on Conference held at Cooperstown, N.Y. Aug. 22—24, 1960), Wiley, New York, 1960.
10. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., 106, 364 (1957).
11. Sawada K., Phys. Rev., 106, 372 (1957).
12. Wentzel G., Phys. Rev., 108, 1593 (1957).
13. Luttinger M., Phys. Rev., 119, 1153 (1960).

III-5. Силы взаимодействия в металлах

А. Беллеманс

Первая часть настоящего раздела посвящена методам теории возмущений для многофермионных систем и специально формуле Брукнера — Голдстоуна [1] для энергии основного состояния. Во второй части рассматривается применение этих методов в теории квантового электронного газа, в задаче металлического водорода и при расчете энергии сцепления в щелочных металлах и их смесях.

1. Разложение теории возмущений для многофермионных систем

Общие вопросы

Рассмотрим N взаимодействующих частиц, помещенных в объем V , в пределе $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при $N/V = \text{const}$. В принципе гамильтониан H такой системы содержит всю необходимую информацию для расчета макроскопических свойств (энергии, уравнения состояния и т. д.). Однако обычно гамильтониан H настолько сложен, что приходится обращаться к методам теории возмущений.

Первым шагом при этом является установление на соответствующей основе систематической и исчерпывающей классификации (*упорядочение*) бесконечного числа различных взаимодействий (или столкновений), которые могут происходить в системе и которые целиком включены в H . Взаимодействие необходимо выразить через бесконечный ряд членов, каждый из которых отвечает некоторому единичному процессу.

Второй, относительно более трудный шаг состоит в нахождении численных значений указанных членов (*расчет*). Поскольку, очевидно, все члены вычислить нельзя, следует попытаться выяснить, какие из них являются доминирующими (если таковые имеются) при определенных физических условиях (плотности, температуре и т. д.), и сохранить только эти доминирующие члены (*выбор приближения*).

Ниже мы дадим последовательный вывод формулы Брукнера — Голдстоуна для энергии возмущения в случае многофермионной

системы. Мы покажем также, как введение диаграмм, представляющих различные процессы соударения, облегчает решение упомянутой проблемы упорядочения.

*Упорядочение соударений с помощью оператора $U(t)$
эволюции времени соударения*

Предположим, что гамильтониан имеет вид

$$H = H_0 + V,$$

где H_0 представляет независимое движение частиц, а V — описывает их взаимодействие. Изменение волновой функции системы во времени

$$i\dot{\Psi} = H\Psi, \quad \text{или} \quad \Psi(t) = e^{-itH} \Psi(0),$$

есть результат процессов двух типов:

- а) свободного распространения частиц (H_0);
- б) столкновений между частицами (V).

В так называемом представлении взаимодействия

$$\Psi_I(t) = e^{itH_0} \Psi(t)$$

имеем

$$\Psi_I(t) = e^{itH_0} e^{-itH} \Psi(0),$$

причем функция Ψ_I остается постоянной при отсутствии соударения (при $V=0$). Соответственно оператор

$$U(t) = e^{itH_0} e^{-itH} \quad (1)$$

описывает влияние на Ψ_I всех процессов соударения, происходящих в системе в интервале времени $(0, t)$. Этот оператор, который называют оператором эволюции во времени, подчиняется, очевидно, дифференциальному уравнению

$$i\dot{U}(t) = V(t)U(t), \quad (2)$$

где $V(t)$ — оператор V в представлении взаимодействия

$$V(t) = e^{itH_0} V e^{-itH_0}. \quad (3)$$

Решая уравнение (2) с помощью итераций и учитывая, что, согласно формуле (1), $U(0) = 1$, получаем

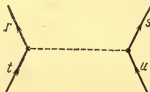
$$U(t) = 1 + \sum_1^{\infty} (-i)^p \int_{t > t_1 > \dots > t_p > 0} dt_1 \dots dt_p V(t_1) \dots V(t_p). \quad (4)$$

Из приведенного разложения ясно видно, как в $U(t)$ упорядочиваются все виды соударений, происходящих в системе за время от $t = 0$ до t .

В дальнейшем H_0 и V будут рассматриваться соответственно как невозмущенный гамильтониан и возмущение; обе эти величины удобно представить во вторично квантованной форме. При этом имеем

$$H_0 = \sum_r \epsilon_r N_r, \quad (5)$$

где ϵ_r — энергия одночастичного состояния r ; N_r — число заполнения для этого состояния. Согласно фермиевской статистике,



Р и с. 24.

число N_r может принимать значения 0 или 1. Каждое собственное состояние гамильтониана H_0 характеризуется набором чисел $\{n_r\}$, равных 0 или 1 и удовлетворяющих условию

$$\sum_r n_r = N.$$

Основное состояние, обозначаемое в дальнейшем $|0\rangle$, характеризуется тем, что в нем заняты все N состояний с низкой энергией (*фермиевские состояния*), а все остальные состояния (*возбужденные состояния*) свободны. Частицы, расположенные в фермиевских состояниях, будут называться *фермиевским фоном*.

Примем далее для простоты, что V описывает только двухчастичные соударения, т. е.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs | tu \rangle a_r^\dagger a_s^\dagger a_u a_t,$$

где $\langle rs | tu \rangle$ — матричный элемент двухчастичного взаимодействия; a_r^\dagger , a_r — операторы порождения и уничтожения состояния r , связанные с N_r соотношением

$$a_r^\dagger a_r = N_r, \quad a_r a_r^\dagger = 1 - N_r \quad (6)$$

и подчиняющиеся правилам антикоммутации

$$[a_r, a_s]_+ = [a_r^\dagger, a_s^\dagger]_+ = 0, \quad [a_r, a_s^\dagger]_+ = \delta_{rs}. \quad (7)$$

В представлении взаимодействия (3) имеем

$$V(t) = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs | tu \rangle \exp[it(\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_t - \epsilon_u)] a_r^\dagger a_s^\dagger a_u a_t. \quad (8)$$

Смысл слагаемых в $V(t)$ очевиден: каждое из них описывает отдельное соударение между двумя частицами, находившимися вначале в состояниях t и u и переходящими в конце в состояния r и s . Такое соударение может быть схематически представлено элементарной диаграммой (см. рис. 24), где сплошные линии описывают движение свободных частиц, а пунктирная линия отвечает двухчастичному взаимодействию.

*Среднее от $U(t)$ по невозмущенному
основному состоянию*

Рассмотрим теперь квантовомеханическое среднее значение $\langle 0 | U(t) | 0 \rangle$. Так как оператор $U(t)$ включает все процессы соударения, происходящие за время от $t = 0$ до t , то в рассматриваемом диагональном матричном элементе сохраняются лишь те процессы, которые могут переводить состояние системы $|0\rangle$ при $t = 0$ в $|0\rangle$ при $t = t$. В этот матричный элемент входят, очевидно, члены вида

$$\langle 0 | a_r^+ a_s^+ \dots a_u a_t | 0 \rangle \quad (9)$$

соответственно записи (8) оператора взаимодействия $V(t)$.

Так как операторы a и a^+ являются недиагональными, то средние (9) не обращаются в нуль, только если в них равны числа операторов порождения и уничтожения с одинаковыми индексами. Мы используем здесь обобщение теоремы Вика [2], заключающееся в следующем. Пусть задано произведение, состоящее из n операторов порождения и n операторов уничтожения; тогда для определения соответствующего матричного элемента:

а) рассмотрим все возможные спаривания операторов a и a^+

$$\begin{array}{c} \overbrace{\dots a_r^+ \dots a_s \dots a_q^+ \dots a_p \dots}^{r=p} \\ \underbrace{\hspace{10em}}_{s=q} \end{array} \quad (10)$$

(всего $n!$ различных спариваний);

б) каждому такому спариванию $\dots (a_r^+ a_r) \dots (a_s a_s^+) \dots$ сопоставим следующее число:

$$(-1)^v \dots n_r^0 \dots (1 - n_s^0) \dots, \quad (11)$$

где

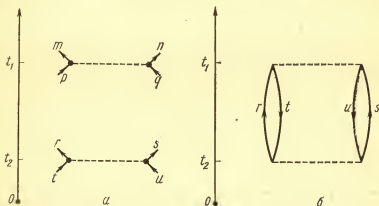
$$n_r^0 = \langle 0 | N_r | 0 \rangle, \quad (12a)$$

$$1 - n_s^0 = \langle 0 | 1 - N_s | 0 \rangle \quad (12b)$$

и ν — число перестановок по схеме (10), необходимых для того, чтобы переместить друг к другу все спариваемые операторы;

в) суммируем составляющие (11) всех возможных спариваний. При этом из выражений (12а) и (12б) следует, что состояния r и s остаются соответственно в классе фермиевских и возбужденных состояний [в противном случае численная величина (11) обратится в нуль].

Процесс спаривания, входящий в спаривание операторов, на котором строится теорема Вика, может показаться несколько запутанным. Однако он позволяет непосредственно представить



Р и с. 25.

процесс в виде весьма удобной диаграммы. Рассмотрим, например, член разложения (4), включающий два последовательных соударения в моменты t_2 и t_1 ($0 < t_2 < t_1 < t$); его общая схема выражена на рис. 25,а через две элементарные диаграммы типа представленной на рис. 24. Далее все спаривания операторов уничтожения и порождения могут быть представлены парами входящей и выходящей линий в процессе каждого соударения. На рис. 25,б приведен пример, соответствующий отдельному спариванию в схеме:

$$\begin{array}{c} \overbrace{a_m^+ a_n^+ a_p a_r^+ a_s^+ a_u a_t} \\ \underbrace{\hspace{10em}} \end{array}$$

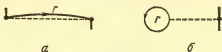
Вообще каждый член, входящий в $\langle 0 | U(t) | 0 \rangle$ при подсчете среднего значения $\underline{}$ с помощью теоремы Вика, может быть пред-

ставлен строго определенной диаграммой. Семейство диаграмм, содержащих p взаимодействий, легко построить, начертив сначала p пунктирных линий в моменты $0 < t_p < \dots < t_1 < t$ и соединив затем их концы сплошными линиями всеми возможными $2p!$ способами. На каждой из сплошных линий нужно при этом установить стрелки, указывающие, какая из частиц «входит» во взаимодействие и какая «выходит» из него. Каждой сплошной линии приписывается свой индекс.

Математический вклад каждой диаграммы определяется следующим образом:

1) каждой пунктирной линии сопоставляется соответствующий матричный элемент $\langle rs | tu \rangle$ (r, s — индексы выходящих, а t, u — индексы входящих линий);

2) идущей вверх сплошной линии с индексом s сопоставляется множитель $(1 - n_s^0)$ (или s отвечает только возбужденным состоя-



Р и с. 26.

ниям); идущей вниз сплошной линии с индексом r (а также линиям типа изображенных на рис. 26) сопоставляется множитель n_r^0 (или r отвечает только фермиевским состояниям);

3) все выражение умножается на $2^{-p}(-1)^{n_a+n_l}$, где числа p , n_a и n_l равны соответственно числу пунктирных линий, линий, идущих вниз, и замкнутых петель из сплошных линий в диаграмме (например, на рис. 25, б $p = 2$, $n_a = 2$ и $n_l = 2$);

4) соударению, происходящему в момент t_j , сопоставляется множитель $(-i) \exp it_j (\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_t - \epsilon_u)$ (здесь t, u — индексы входящих и r, s — индексы выходящих линий), другими словами, для каждого интервала времени между двумя последовательными соударениями вводят множитель

$$(-i) \exp \left[-i(t_j - t_{j+1}) \left(\sum_s \epsilon_s - \sum_r \epsilon_r \right) \right] \quad (13)$$

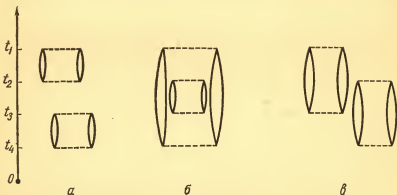
и умножают окончательное выражение на дополнительный множитель $(-i)$. При этом $\sum_r \epsilon_r$ и $\sum_s \epsilon_s$ — суммы энергий соответственно для идущих вниз и идущих вверх линий на диаграмме между t_{j+1} и t_j ; интегрирование производится по t_p, \dots, t_1 ;

5) производится суммирование по всем индексам r, s, \dots сплошных линий, относящихся, согласно п. 2, к фермиевским и возбужденным состояниям соответственно.

Таким образом, легко показать, что вклад диаграммы рис. 25,6 имеет вид

$$-\frac{1}{4} \sum_{\substack{r, s \\ \text{Возб.}}} \sum_{\substack{t, u \\ \text{Ферми}}} |\langle rs | tu \rangle|^2 \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt_1 dt_2 \exp [i(t_1 - t_2)(\epsilon_t + \epsilon_u - \epsilon_r - \epsilon_s)]. \quad (14)$$

Физическая интерпретация диаграмм очевидна: определенное число частиц благодаря соударениям возбуждается с образованием дырок в фермиевском фоне. Направленные вверх линии представляют распространение в системе возбужденных частиц



Р и с. 27.

(в определенном временном интервале), а линии, идущие вниз, соответствуют дыркам; величину (13) обычно называют зависящим от времени пропагатором возбужденных частиц и дырок. Таким образом, диаграмма на рис. 25,6 описывает соударение в момент t_2 , переводящее две частицы в возбужденные состояния r, s и образующее две дырки t, u , с последующим соударением в момент t_1 , при котором возбужденные частицы возвращаются в исходное состояние, восстанавливая тем самым целостность фермиевского фона.

Примем, что вклад в $\langle 0 | U(t) | 0 \rangle$ от всех диаграмм, включающих p соударений, равен C_p ; тогда

$$\langle 0 | U(t) | 0 \rangle = 1 + \sum_1^{\infty} C_p. \quad (15)$$

Очевидно, все диаграммы могут быть разделены на связанные и несвязные. Диаграмма на рис. 25,6 является связанной, а три примера несвязных диаграмм показаны на рис. 27.

Следует ожидать, что вклад диаграмм, состоящих из нескольких несвязных частей, должен факторизоваться, т. е. иметь вид произведения вкладов этих несвязных частей, поскольку каждый из них описывает независимый процесс соударения. Это не является непосредственно очевидным, поскольку производится упорядочение по времени, связанное с введением пропагаторов вида (13). Однако если просуммировать по всем возможным относительным временным упорядочениям связанных частей внутри несвязной диаграммы, то окончательный результат действительно будет факторизоваться. Например, сумма вкладов трех диаграмм a , b и c на рис. 27, разделенная на 2 (2 — число, учитывающее симметрию двух одинаковых составляющих связанных частей диаграммы), равна квадрату выражения, отвечающего диаграмме на рис. 25, б.

Если через Γ_p обозначить вклад всех *связных* диаграмм, содержащих p взаимодействий, то C_p можно выразить через сумму произведений $\Gamma_1 \dots \Gamma_p$

$$C_p = \sum_{\{n_l\}} \prod_{l=1}^p \Gamma_l^{n_l} / n_l!, \quad (16)$$

ограниченную условием $\sum_l n_l l = p$. Подстановка ее в формулу (15) сразу дает

$$\langle 0 | U(t) | 0 \rangle = \exp \sum_l \Gamma_p = \exp [\langle 0 | U(t) | 0 \rangle_c], \quad (17)$$

где индекс c означает, что в $\langle 0 | U(t) | 0 \rangle_c$ сохранены только члены, отвечающие связным диаграммам.

*Соотношение между связными диаграммами
и энергией возмущения основного состояния*

Выведем теперь формулу Брукнера — Голдстоуна, следуя изложению Блоха [3]. Рассмотрим оператор

$$U(\beta) = e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \equiv e^{\beta H_0} \sum_n |n\rangle e^{-\beta E_n} \langle n|, \quad (18)$$

где β — вещественное число; $|n\rangle$, E_n — собственные функции и собственные значения полного гамильтониана H ; $U(\beta)$ эквивалентно $U(t)$ с заменой it на β . В пределе $\beta \rightarrow \infty$ из формулы (18) получаем

$$\lim_{\beta \rightarrow +\infty} \langle 0 | U(\beta) | 0 \rangle = \lim_{\beta \rightarrow +\infty} e^{\beta E_0} \sum_n e^{-\beta E_n} |\langle 0 | n \rangle|^2 = e^{-\beta(E_f - E_0)} |\langle 0 | f \rangle|^2,$$

где E_0 , $|0\rangle$ отвечают основному состоянию гамильтониана H_0 , а E_f и $|f\rangle$ — основному состоянию гамильтониана H . С помощью

выражения (17) получаем

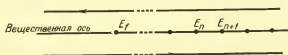
$$e^{-\beta \Delta E} |\langle 0 | f \rangle|^2 = \exp \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \langle 0 | U(\beta) | 0 \rangle_c, \quad (19)$$

где $\Delta E = E_f - E_0$.

Рассмотрим теперь оператор Грина

$$G(\varepsilon) = [\varepsilon - H]^{-1} \equiv \sum_n |n\rangle \frac{1}{\varepsilon - E_n} \langle n|, \quad (20)$$

где ε — «комплексная энергия»; все полюса $G(\varepsilon)$ расположены на вещественной оси и соответствуют собственным значениям



Р и с. 28.

гамильтониана H . Можно показать, что имеет место соотношение

$$U(\beta) = \frac{1}{2\pi i} \int_C e^{\beta(H_0 - \varepsilon)} G(\varepsilon) d\varepsilon \quad (21)$$

с контуром интегрирования C , представленным на рис. 28.

Функцию Грина $G(\varepsilon)$ можно далее разложить в ряд по V

$$G(\varepsilon) = [\varepsilon - H_0 - V]^{-1} = \frac{1}{\varepsilon - H_0} + \sum_1^{\infty} \frac{1}{\varepsilon - H_0} \left(V \frac{1}{\varepsilon - H_0} \right)^p. \quad (22)$$

Ввиду линейного соотношения (21) между $U(\beta)$ и $G(\varepsilon)$ существует однозначное соответствие между членами разложений (22) и (4), так что

$$\langle 0 | U(\beta) | 0 \rangle = \frac{1}{2\pi i} \int_C e^{\beta(E_0 - \varepsilon)} \langle 0 | G(\varepsilon) | 0 \rangle d\varepsilon, \quad (23)$$

причем каждому члену правой части соответствует аналогичный член левой части. Введенное выше представление процесса в диаграммах сохраняется также и для $\langle 0 | G(\varepsilon) | 0 \rangle$, если только п. 4 (см. стр. 299) представить следующим образом:

каждому временному интервалу диаграммы (включая интервал, предшествующий первому соударению, и интервал после последнего соударения) сопоставляется множитель $[\varepsilon - E_0 - \sum_s \varepsilon_s + \sum_r \varepsilon_r]^{-1}$, где s и r отвечают возбужденным частицам и дыркам на этом интервале соответственно.

Соотношение (23) должно, очевидно, сохраниться, если с обеих сторон сохранить только вклады *связных диаграмм*. Из формулы (22) получаем

$$\langle 0 | G(t) | 0 \rangle_c = \frac{2}{(\varepsilon - E_0)^2} F(\varepsilon), \quad (24)$$

где

$$F(\varepsilon) = \langle 0 | V + V \frac{1}{\varepsilon - H_0} V + \dots | 0 \rangle_c, \quad (25)$$

и, следовательно,

$$\langle 0 | U(\beta) | 0 \rangle_c = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{\beta(E_0 - \varepsilon)}}{(\varepsilon - E_0)^2} F(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (26)$$

Функция $F(\varepsilon)$ имеет полюса во всех точках вещественной оси, соответствующих собственным значениям гамильтониана H_0 , за исключением точки, отвечающей основному состоянию E_0 , поскольку мы ограничили выражение (25) только связными диаграммами и, следовательно, каждый интервал между двумя последовательными соударениями содержит по крайней мере одну возбужденную частицу и одну дырку. В пределе $\beta \rightarrow \infty$ имеем

$$\lim_{\beta \rightarrow +\infty} \langle 0 | U(\beta) | 0 \rangle_c = -\beta F(E_0) + dF(E_0)/dE_0. \quad (27)$$

Комбинируя этот результат с выражением (19), окончательно получаем формулу Брукнера — Голдстоуна

$$\Delta E = F(E_0) = \langle 0 | V + V \frac{1}{E_0 - H_0} V + \dots | 0 \rangle_c. \quad (28)$$

Таким образом, энергия возмущения основного состояния определяется только связными диаграммами. Математический прием подсчета этой величины по диаграммам тот же, что и раньше, только п. 4 принимает следующую редакцию:

каждому интервалу на диаграмме между последовательными соударениями сопоставляется множитель $(\sum_r \varepsilon_r - \sum_s \varepsilon_s)^{-1}$ (r — дырки; s — возбужденные частицы).

В качестве побочного результата формул (19) — (27) имеем

$$|\langle 0 | f | \rangle|^2 = dF(E_0)/dE_0 \quad (29)$$

(что позволяет понять характер изменения конфигурации основного состояния под действием возмущения V).

Система при конечной (т. е. отличной от нуля) температуре

В данном случае искомой величиной является свободная энергия F системы, связанная с H соотношением

$$e^{-\beta F} = \text{Sp } e^{-\beta H} \quad \left(\beta = \frac{1}{kT} \right).$$

Это соотношение удобно переписать в виде

$$e^{-\beta \Delta F} = e^{-\beta(F-F_0)} = \frac{\text{Sp } e^{-\beta H_0} (e^{\beta H_0} e^{-\beta H})}{\text{Sp } e^{-\beta H_0}} = \langle e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \rangle, \quad (30)$$

где F_0 — свободная энергия невозмущенной системы, $\langle A \rangle$ — среднее от A по каноническому распределению невозмущенных состояний. Явная аналогия между $e^{\beta H_0} e^{-\beta H}$ и $U(t)$ [ср. выражение (1)], а также между

$$\langle e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \rangle \text{ и } \langle 0 | U(t) | 0 \rangle$$

показывает, что формализм, развитый ранее для подсчета энергии основного состояния, может быть использован также при расчете свободной энергии [4, 5]. При этом можно использовать то же представление в виде диаграмм с небольшими изменениями, а именно множители n_r^0 и $(1 - n_s^0)$, связанные соответственно с направленными вниз и вверх линиями, должны быть заменены на f_r и $(1 - f_s)$, где f_r — фермиевское распределение для идеального газа

$$f_r = (e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1)^{-1}. \quad (31)$$

Замечание

Формула Брукнера — Голдстоуна в некоторых случаях может оказаться ошибочной. В качестве примера рассмотрим наиболее простой из таких случаев:

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_k \epsilon_k N_k, & H &= \sum_k (\epsilon_k + \Delta_k) N_k, \\ V &= \sum_k \Delta_k N_k, & N &= \sum_k N_k. \end{aligned}$$

Энергии возмущенного и невозмущенного основных состояний равны

$$E = \sum_{k \in D} (\epsilon_k + \Delta_k), \quad E_0 = \sum_{k \in D_0} \epsilon_k,$$

где D и D_0 обозначают N нижних уровней в k -пространстве для H и H_0 соответственно. Непосредственное применение формулы (28) дает

$$E = \sum_{k \in D_0} (\epsilon_k + \Delta_k),$$

что, вообще говоря, неверно, поскольку области D и D_0 не совпадают. (Подобная ситуация возникает каждый раз, когда возмущение нарушает какое-либо свойство симметрии системы; например, когда на свободный электронный газ действует магнитное поле.)

Очевидно, для устранения указанной трудности нужно использовать более детальный формализм при ненулевой температуре с переходом в конце вычислений к пределу $T \rightarrow 0$: при этом, несомненно, получится правильное основное состояние.

2. Энергия основного состояния электронного газа в решетке из положительных зарядов¹

Введение

Рассмотрим регулярную решетку положений, каждое из которых занято положительным ионом определенного вида. Внутреннее пространство решетки заполнено электронным газом так, чтобы суммарный заряд равнялся нулю. Подобная система представляет собой хорошую модель металлов и растворов металлов, в рамках которой мы и рассмотрим здесь энергию основного состояния с помощью теории возмущений, развитой в предыдущей части данного раздела.

Для упрощения задачи энергии взаимодействия между ионами примем равной кулоновской энергии двух точечных зарядов (пренебрегая перекрыванием и поляризацией оболочек), а электрон-ионное взаимодействие будем представлять как кулоновское взаимодействие между точечными зарядами, модифицированное из-за наличия близкого действующего оболочечного потенциала.

Мы используем общий метод теории возмущений Брукнера — Голдстоуна с модификацией, позволяющей исключить трудности, которые были упомянуты на стр. 304, и конкретно применим технику Блоха и Де-Доминисиса [4], которая включает разложение типа (28) по степеням V и позволяет опираться при анализе на диаграммы, аналогичные описанным выше.

Прежде всего необходимо решить, как разбить полный гамильтониан системы на невозмущенную часть H_0 и возмущение V . За невозмущенную систему примем свободный электронный газ; таким образом, все ион-ионные, электрон-электронные и электрон-ионные взаимодействия составят V . Основное невозмущенное состояние соответствует электронам, занимающим ферми-сферу в импульсном пространстве. Ион-ионные, ион-электронные и электрон-электронные взаимодействия учитываются в рамках теории возмущений посредством разложения по степеням V . Все эти три типа взаимодействий, исключая электронный оболочечный потенциал, соответствуют одной и той же силе взаимо-

¹ Новые результаты, излагаемые в данной части раздела, были получены автором в сотрудничестве с М. Линером (диссертация, Брюссельский университет, 1964 г.).

действия e^2 (e — заряд электрона). Расчеты по теории возмущений должны, таким образом, проводиться до одного и того же порядка по e^2 для всех трех взаимодействий.

Важно установить физический смысл разложения по степеням e^2 . Не касаясь пока понятия электрон-ионного оболочечного потенциала, мы можем сказать, что единственными размерными величинами, входящими в E_0 , являются $\frac{\hbar^2}{m}$, e^2 и плотность электронов ρ ; из анализа размерностей следует, что

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \rho^{2/3}}{m} f\left(\frac{me^2}{\hbar^2 \rho^{1/3}}\right), \quad (32)$$

где f переходит в конечную постоянную при $e^2 \rightarrow 0$ (E_0 сводится к энергии ферми-сферы). Разложение E_0 по степеням e^2 оказывается соответственно в действительности разложением по степеням безразмерного параметра $\frac{me^2}{\hbar^2 \rho^{1/3}}$, который мал при достаточно больших ρ . Таким образом, используемое разложение теории возмущений оказывается пригодным для плотных систем, в том числе как раз и для случая реальных металлов.

Техника теории возмущений, а также явный расчет первого члена энергии основного состояния были подробно изложены в книге [6], так что здесь мы можем перейти сразу к рассмотрению трех частных случаев: а) металлического водорода, б) щелочных металлов и в) смесей щелочных металлов.

Для большей ясности рассмотрим сначала электронный газ в нейтрализующей его непрерывной положительно заряженной среде; исследованию этой системы посвящено много работ.

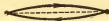
*Энергия основного состояния электронного газа
в нейтрализующем его положительно заряженном
континууме*

Сделаем сначала одно общее замечание о системах из многих заряженных частиц. Из-за дальнегодействующего характера кулоновских сил и предельного перехода $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ (N — число частиц, V — объем) на промежуточных этапах расчетов появляются расходящиеся члены, которые, конечно, могут быть исключены путем соответствующей перегруппировки. Эти расходящиеся члены могут быть двух типов:

а) тривиальные, которые сокращаются сразу ввиду электронейтральности системы в целом;

б) нетривиальные, возникающие, по сути дела, вследствие дальнегодействующего характера кулоновских сил, из-за которого термодинамические свойства электронного газа не могут быть

представлены в виде разложения по целым степеням e^2 при формальном использовании теории возмущений. При этом мы получаем бесконечный ряд расходящихся членов, который при правильном суммировании дает в результате конечные выражения.



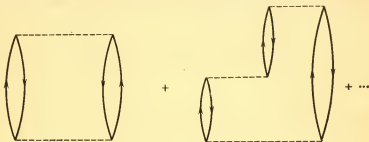
Р и с. 29.

В связи с этим было предложено следующее разложение для энергии основного состояния электронного газа в положительно заряженной непрерывной среде:

$$E_e = A + Be^2 + Ce^4 \ln e^2 + De^4 + \dots, \quad (33)$$

где A , B и т. д. — функции плотности. При этом каждый раз, когда мы пишем множитель e^2 , подразумевается фактически безразмерная величина $\frac{me^2}{\hbar^2 \rho^{1/3}}$.

Для упрощения формул мы будем в дальнейшем использовать приведенную систему единиц, в которой энергия измеряется



Р и с. 30.

в ридбергах ($\frac{me^4}{2\hbar^2} \equiv 1$), а длина — в боровских радиусах ($\frac{\hbar^2}{me^2} \equiv 1$). Введем также обозначение r_s для среднего расстояния между электронами, которое связано с плотностью соотношением

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi r_s^3}{3}. \quad (34)$$

Энергия основного состояния, отнесенная к одному электрону, будет при этом равна (с точностью до e^4)

$$E_e(r_s) = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + [0,0622 \ln r_s - 0,096] + \dots \quad (35)$$

Отдельные члены имеют следующий физический смысл. 1-й член — средняя энергия, отнесенная к одному электрону, в фермиевской сфере (энергия невозмущенного основного состояния); 2-й член — обменная энергия между электронами с одинаковыми спинами [7]; этот член соответствует диаграмме Брукнера — Голдстоуна, представленной на рис. 29; 3-й член — корреляционная и обменная энергии высшего порядка [8], которые получаются при суммировании бесконечных рядов расходящихся членов разложения



Р и с. 31.

теории возмущений, соответствующих семейству кольцевых диаграмм, представленных на рис. 30; сюда также входит слагаемое, отвечающее конечной обменной диаграмме, изображенной на рис. 31 (см. разд. III-4).

Заслуживает внимания то обстоятельство, что выражение (35) соответствует пологому минимуму (приблизительно $-0,1$ *ридберга*) в точке $r_s \simeq 4$.

*Энергия основного состояния электронного газа
в решетке точечных зарядов. Металлический водород*

Рассмотрим теперь несколько более реалистическую модель, в которой положительно заряженный континуум заменяется на решетку из положительных точечных одинаковых зарядов. Электроны в этом случае движутся в периодическом потенциале, который можно разложить в ряд Фурье. Выполняя вычисления по теории возмущений до порядка e^4 [т. е. того же, что мы имеем и в случае формулы (35)], находим, что энергия основного состояния равна $E_e(r_s)$ [см. выражение (35)] плюс два дополнительных члена, зависящих от структуры решетки.

Наиболее интересным представляется случай так называемого металлического водорода (т. е. решетки из протонов); при этом для простой кубической решетки имеем [6, 9]:

$$E_H(r_s) = E_e(r_s) - \frac{0,826}{r_s} - 0,115 + \dots \quad (36)$$

Физический смысл последних двух членов в этой формуле состоит в следующем: во-первых, они представляют маделунговскую энергию взаимодействия электронного газа и решетки ($\sim e^2$), а во-вторых, — энергию поляризации электронного газа под действием решетки во втором порядке ($\sim e^4$).

Оба эти члена получаются прямым вычислением, причем не возникает расходимостей типа (б) (см. стр. 306). Поляризационная энергия равна сумме по k от диаграмм вида, показанного на рис. 32.

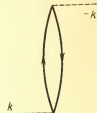
Эти диаграммы описывают «столкновение» электрона с определенной k -компонентой Фурье поля решетки.

Зависимость $E_H(r_s)$ обладает минимумом при

$$r_s = 1,59, \quad E_H = -0,99,$$

соответствующим гипотетическому металлическому водороду. Приведенные значения очень близки к, по-видимому, почти точным значениям, полученным Вигнером и Хантингтоном

[10] с помощью более сложных вычислений: $r_s = 1,64$, $E_H = -1,05$. Таким образом, хотя мы ограничились расчетом порядка e^4 , энергия (36) только на несколько процентов отличается от точного значения, что указывает на быструю сходимость ряда. Это заключение было недавно подтверждено в расчетах Карра [11], который, вычислив следующие члены разложения (36) (включая высшие поляризационные эффекты), получил минимум при $r_s = 1,66$, $E_H = -1,05$.



Р и с. 32.

Электрон-ионное оболочечное взаимодействие. Энергия сцепления щелочных металлов

Модель точечных зарядов является, конечно, нереалистичной для реальных металлов; тем или иным способом мы должны учесть близкодействующие силы между свободными электронами и связанными электронами оболочек. Анализ, сделанный рядом авторов [12а — в], показал, что силы отталкивания между свободными электронами и электронами оболочек в значительной мере компенсируются внутри оболочек кулоновским потенциалом притяжения. В связи с этим возникла идея описания взаимодействия электронов с оболочкой ионов посредством модифицированного кулоновского потенциала (называемого часто псевдопотенциалом) с обрезанием на малых расстояниях:

$$ur = \begin{cases} -ve^2/r & (r > r_0), \\ \epsilon_0 & (r < r_0). \end{cases} \quad (37)$$

Электрон-ионный потенциал зависит от трех параметров: заряда иона ν , равного числу свободных электронов на один атом, и параметров обрезания ϵ_0 , r_0 . Теория псевдопотенциала и ее приложения уже ранее обсуждались в настоящей книге.

Обобщение формулы (36) на случай подобного потенциала производится без труда; для $\nu = 1$ и простой кубической решетки получаем

$$E(r_s) = E_e(r_s) - \left\{ \frac{0,826}{r_s} - \frac{3r_s^2 + \epsilon_0 r_s^3}{r_s^3} \right\} - g(r_s, r_0, \epsilon_0) + \dots, \quad (38)$$

где $g(r_s, r_0, \epsilon_0)$ отвечает поляризации электронного газа под действием ионов; при этом члены формулы (38) имеют вид членов формулы (36), модифицированных вследствие обрезания.

Таблица 19

Щелочные металлы

Металлы	r_0	ϵ_0	r_s		E	
			теория а	эксперимент б	теория а	эксперимент б
Na	2,1	-0,424	3,76	3,97	-0,412	-0,46
K	3,2	-0,435	4,72	4,85	-0,323	-0,38
Rb	4,6	-0,451	5,12	5,30	-0,295	-0,37
Cs	5,5	-0,410	5,39	5,70	-0,277	-0,35

^а В предположении гранецентрированной решетки.

^б Сумма низшей энергии ионизации атома и энергии сублимации металла при $T = 0$.

Уравнение (38) дает минимальное значение, зависящее от параметров ϵ_0 и r_0 ; значения этих параметров для щелочных металлов недавно были получены [13], и, используя их, мы подсчитали координаты минимумов. Полученные величины приведены в табл. 19 в сравнении с экспериментальными данными; согласие с экспериментом оказалось вполне удовлетворительным. Рассматриваемый пример, конечно, сравнительно прост из-за того, что у щелочных металлов фермиевская поверхность близка к сферической. Отсутствие информации о значениях r_0 , ϵ_0 для других металлов в настоящее время не позволяет провести дальнейшее сравнение изложенной теории с опытом.

В связи с изложенным возникает вопрос о том, выполняется ли теорема о соответственных состояниях хотя бы в каком-либо огра-

ниченном ряду металлов. Из приведенных рассуждений следует отрицательный ответ: такая теорема была бы применима, только если энергию (38) представить в виде $E(r_s) = \epsilon_0 f\left(\frac{r_s}{r_0}\right)$, что, очевидно, невозможно.

Металлические растворы.

Приложение теории к щелочным металлам

В заключение рассмотрим твердые растворы металлов, в которых каждое положение решетки занято ионом А или В, с параметрами v_A , ϵ_A , r_A и v_B , ϵ_B , r_B соответственно. Для простоты ограничимся обсуждением хаотически распределенных систем. Искомой величиной является теперь энергия смешения двух чистых металлов А и В при $T = 0$

$$\Delta E = E_{\text{смеш}} - x_A E_A - x_B E_B \quad (39)$$

где x_A и x_B — мольные доли.

Расчеты в данном случае много сложнее, чем для однокомпонентных систем, главным образом потому, что здесь поле решетки, действующее на электронный газ, лишь приближенно периодическое, и вследствие флуктуаций поля решетки возникают существенные вклады в энергию, особенно когда ионы А и В имеют различные заряды. В рассматриваемом случае суммирование бесконечного ряда расходящихся членов приводит к тому, что в энергии основного состояния появляется пропорциональный ϵ^3 нерегулярный член

$$-x_A x_B \frac{(v_A - v_B)^2}{x_A v_A + x_B v_B} \frac{1,06}{\sqrt{r_s}}, \quad (40)$$

который стабилизирует сплав. На рис. 33 представлены диаграммы Брукнера — Голдстоуна, соответствующие выражению (39); они описывают коллективные соударения электронов с q -компонентой Фурье (и сопряженной к ней $-q$ -компонентой) локальных флуктуаций поля. Окончательное выражение для $E(r_s)$ крайне сложно [14] и здесь не воспроизводится.

Для смесей щелочных металлов ($v_A = v_B = 1$) величина ΔE зависит от четырех параметров ϵ_A , r_A и ϵ_B , r_B . Численные расчеты при $\epsilon_B = -0,45$, $r_B = 2,0$ дают следующие оценки:

- а) $\Delta E < 0$ при $r_A \simeq r_B$, $\epsilon_A \neq \epsilon_B$;
- б) $\Delta E < 0$ при $r_A > r_B$, $|\epsilon_A| < |\epsilon_B|$;
- в) $\Delta E > 0$ при $r_A > r_B$, $|\epsilon_A| > |\epsilon_B|$;
- г) $\Delta E \simeq 0$ при $r_A > r_B$, $\epsilon_A \simeq \epsilon_B$.

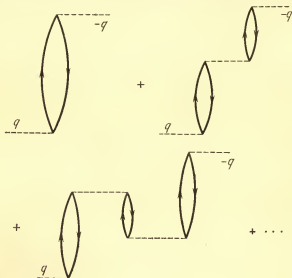
Таблица 20

Смеси щелочных металлов

Смесь	Теоретическое значение ΔE^a	Экспериментальная теплота смешения (жидк.)
K—Na	$\sim 0 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Rb—Na	11	10
Cs—Na	~ 0	7
Rb—K	4	1
Cs—K	-1	1
Cs—Rb	-3	-1

^a В предположении трансцентрированной решетки.

Используя величины параметров обрезания, приведенные в табл. 19, мы подсчитали теоретические значения ΔE для шести



Р и с. 33.

смесей щелочных металлов. Эти значения сравниваются в табл. 20 с экспериментальными величинами теплот смешения жидких сплавов [15]. Сравнительно плохое согласие теории и эксперимента

может быть объяснено многими причинами, и в частности следующими:

- а) параметры псевдопотенциалов ϵ_0 и r_0 слишком грубы для расчетов такой высокой точности, как точность до 10^{-4} *ридберг*;
- б) перекрывание и взаимная поляризация оболочек, не столь существенные для чистых компонентов, могут здесь играть важную роль при расчете ΔE .

Тем не менее интересно отметить, что выбранная нами модель дает правильный порядок величин. Кроме того, следует иметь в виду, что в случае смесей щелочных металлов ситуация является крайне неблагоприятной, поскольку нам нужно найти весьма малые значения ΔE ($\sim 10^{-4}$ *ридберг*), получающиеся в результате вычитания одной из другой величин порядка 0,3—0,4 *ридберг*. Более интересным было применение данной теории к сплавам металлов с различными числами валентных электронов; для таких смесей можно ожидать много бóльшие значения ΔE [ср. формулу (40)].

3. Приложение

Структура зон и разложение теории возмущений

Представляет значительный интерес вопрос о том, как зонная структура реальных металлов проявляется в разложениях теории возмущений и каков ее вклад в энергию основного состояния. При рассмотрении поляризационных членов высшего порядка в разложении теории возмущений получается бесконечный ряд расходящихся слагаемых, отвечающих многократным взаимодействиям одного и того же электрона с некоторой фурье-компонентой поля решетки (а также с сопряженной к ней компонентой). Прямое суммирование этих слагаемых приводит к зонной структуре. Однако при этом получается, по-видимому, сравнительно небольшой вклад (самое большее порядка e^6) в энергию основного состояния, во всяком случае для одно- и двухвалентных металлов [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldstone J., Proc. Roy. Soc. (London), A239, 267 (1957).
2. Wick G. C., Phys. Rev., 80, 368 (1950).
3. Bloch C., Nucl. Phys., 7, 451 (1958).
4. Bloch C., De Dominicis C., Nucl. Phys., 7, 459 (1958).
5. Brout R., Englert F., Phys. Rev., 120, 1519 (1960).
6. Bellemans A., De Leener M., in «Advances in Chemical Physics» (I. Prigogine, Ed.), Vol. 6, Wiley (Interscience), New York, 1964, p. 84.
7. Wigner E., Phys. Rev., 46, 1002 (1934).
8. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., 106, 364 (1957).

9. Bellemans A., De Leener M., Phys. Rev., 106, 364 (1957).
10. Wigner E., Huntington H., J. Chem. Phys., 3, 764 (1935).
11. Carr J. W., Phys. Rev., 128, 120 (1962).
- 12a. Kleinman L., Phillips J. C., Phys. Rev., 116, 287, 880 (1959).
- 12b. Phillips J. C., J. Phys. Chem. Solids, 11, 226 (1959).
- 12в. Cohen M. H., Heine V., Phys. Rev., 122, 1821 (1961).
13. Cohen M. H., J. Phys. Radium, 23, 644 (1962).
14. De Leener M., Bellemans A., Phys. Letters, 4, 157 (1963).
15. Yokowawa T., Клеппа О. J., J. Chem. Phys., 40, 46 (1964).
16. De Leener M., неопубликованные данные.

Содержание

О. Синаноглу. Введение. Эффекты электронной корреляции	5
Л и т е р а т у р а	7

Ча с т ь I

АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

I-1. З. Горак. Теория, оперирующая с разложением по степеням $1/Z$, для многоэлектронных атомов (<i>перевод В. В. Толмачева</i>) . . .	9
1. Введение	9
2. Теория возмущений	9
3. Понятие «комплекса»	11
4. Анализ E_2	13
5. Применение теории возмущений к молекулам	21
6. Заключение	23
Л и т е р а т у р а	23
I-2. В. Мак-Кой и О. Синаноглу. Изменение внутренних остовов элементов второго и третьего периодов и зависимость корреляционной энергии от Z (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	25
1. Введение	25
3. Элементы второго периода	26
3. Поведение полной корреляционной энергии атомов $1s^2 2s^2 2p^n$ в зависимости от Z	28
4. Элементы третьего периода. Изoeлектронные ряды Mg, Al и Si	31
Л и т е р а т у р а	36
I-3. Дж. И. Машер. Многоэлектронная теория возмущений и межмолекулярные взаимодействия (<i>перевод В. В. Толмачева</i>) . . .	37
1. Многоэлектронная теория возмущений	37
2. Молекулярные взаимодействия	44
Л и т е р а т у р а	47
I-4. Г. Примас. Сепарабельность в многоэлектронных системах (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	48
1. Введение	48
2. Критерий сепарабельности, сепарабельные величины и групповые функции	48
3. Многоэлектронная волновая функция (не сепарабельная величина)	50
4. Прimitивные величины для волновой функции и матрицы плотности	51

5. Групповые разложения для волновой функции и матрицы плотности	54
6. Групповое разложение волновой функции	56
7. Групповое разложение для матрицы плотности	59
8. Модели независимых частиц и соответствующие корреляционные теории	62
9. Связное групповое разложение для волновой функции	66
10. Приложение. Использование формализма вторичного квантования в квантовой химии	69
Л и т е р а т у р а	76
I-5. Р. Додель и Ф. Дюран. Локализованные и делокализованные орбитали, геминали, биорбитали и электронная структура молекул (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	78
1. Введение	78
2. Модели независимых частиц	79
3. Теория локализации электронов	84
4. Сравнение разных методов расчета волновых функций	87
Л и т е р а т у р а	91
I-6. С. Холистер и О. Синаноглу. Энергия диссоциации (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	92
1. Введение	92
2. Эффекты «исключения»	93
3. Метод I	95
4. Метод II	97
5. Результаты	99
Л и т е р а т у р а	101
I-7. Г. Дж. Силверстоун и О. Синаноглу. Электронная корреляция в системах с незаполненными оболочками (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	102
1. Введение	102
2. Многоэлектронная теория для замкнутых оболочек	103
3. Варианты метода Хартри — Фока для состояний с открытыми оболочками	106
4. Построение многоэлектронной волновой функции в случае открытых оболочек	113
5. Вариационное выражение для энергии	119
6. Примеры	125
7. Выводы	127
Л и т е р а т у р а	128

Ча с т ь II

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

II-1. Л. Онзагер. Электроны в жидкостях. I (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	129
Л и т е р а т у р а	135
II-2. Дж. Джортнер, Н. Р. Кестнер, С. А. Райс, М. Г. Кози. Псевдопотенциал для системы электрон — гелий (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	136
Л и т е р а т у р а	139

II-3. Дж. Джортнер, С. А. Райс, Н. Р. Кестнер. Электроны в жидкостях. II (перевод В. В. Толмачева)	140
1. Введение	140
2. Некоторые замечания о модели полярона	141
3. Континуальные модели диэлектрика	147
4. Диэлектрические модели для электронов в полярных растворителях	152
5. Термохимические данные и распределение заряда	155
6. Возбужденные состояния электронов в полярных растворителях	157
7. Концентрированные металл-аммиачные растворы	161
8. Электроны в неполярных системах	163
9. Модель свободного электрона	164
10. Пузырьковая модель	166
Л и т е р а т у р а	169
II-4. О. Шалве, Р. Додель, И. Жано, Г. Пьерджорди. Влияние растворителя на реакционную способность (перевод Э. Д. Германа)	171
1. Константы равновесия	171
2. Константы скорости реакций	176
Л и т е р а т у р а	178
II-5. В. Лиштэй. Влияние растворителя на волновые числа оптического поглощения и испускания (перевод Э. Д. Германа)	179
1. Введение	179
2. Классическое рассмотрение системы, состоящей из молекулы растворенного вещества в растворителе	180
3. Квантовомеханическое рассмотрение при помощи теории возмущений системы, состоящей из молекулы растворенного вещества в растворителе	184
4. Влияние растворителя на сдвиг волновых чисел вследствие дисперсионных взаимодействий в растворе	191
5. Сдвиг волновых чисел поглощения и испускания	197
6. Приложения теории	201
7. Обсуждение некоторых более ранних работ	204
Л и т е р а т у р а	205

Часть III

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ

III-1. К. Эрджинсой. Межатомное отталкивание и адиабатическое приближение (перевод Э. Д. Германа)	207
1. Введение	207
2. Кинетическая и потенциальная составляющие энергии межатомного взаимодействия	207
3. Приближение Борна — Оппенгеймера	213
4. Критерий адиабатичности в динамических задачах	217
5. Неадиабатические переходы	219
6. Межатомные потенциалы и измеряемые величины	220
7. Выводы	226
Л и т е р а т у р а	227

III-2. О. Синаноглу. Межмолекулярные силы в газах и конденсированных средах (<i>перевод Э. Д. Германа</i>)	230
1. Введение	230
2. Потенциал взаимодействия двух молекул	230
3. Влияние среды на межмолекулярные потенциалы	243
Л и т е р а т у р а	250
III-3. Л. Иенсен. Многочастичные атомные силы и стабильность кристаллов (<i>перевод Э. Д. Германа</i>)	251
1. Введение	251
2. Многочастичные атомные (ионные) взаимодействия в кристаллах	256
3. Атомы инертных газов. Обменные трехчастичные взаимодействия первого и второго порядков	260
4. Полные трехчастичные обменные взаимодействия и стабильность кристаллов	267
5. Галогениды щелочных металлов. Обменные трехчастичные взаимодействия первого и второго порядков	269
6. Стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов	274
Л и т е р а т у р а	278
III-4. Л. Онзагер. Электроны в металлах (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	280
1. Введение	280
2. Кристаллические решетки	280
3. Зонная теория электронных орбиталей	281
4. Корреляции в электронном газе	286
Л и т е р а т у р а	293
III-5. А. Беллеманс. Силы взаимодействия в металлах (<i>перевод В. В. Толмачева</i>)	294
1. Разложение теории возмущений для многофермионных систем	294
2. Энергия основного состояния электронного газа в решетке из положительных зарядов	305
3. Приложение	313
Л и т е р а т у р а	313

СОВРЕМЕННАЯ
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Том 2

Редактор *И. С. Беленькая*
Художник *К. П. Сиротов*
Художественный редактор *Н. А. Фильчагин*
Технический редактор *М. П. Грибова*

Сдано в производство 27/XI 1967 г.
Подписано к печати 15/IV 1968 г.
Бумага кн. журн. $60 \times 90^{1/16} = 10$ бум. л.
20 печ. л.,
Уч.-изд. л. 18,52. Изд. № 3/4181
Цена 1 р. 46 к. Зак. 1384

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета
по печати при Совете
Министров СССР

Москва, Трихпрудный пер., 9.





